



Facultad de Ciencias

Dpto. de Física de Materiales

Reacciones sólido/gas en la formación de películas de sulfuros de metales para aplicaciones termoeléctricas.

Tesis Doctoral

José Manuel Clamagirand García

Memoria de Tesis presentada por:

José Manuel Clamagirand García

Para optar al grado de Doctor en Energía y Combustibles para el Futuro por la
Universidad Autónoma de Madrid

Directores de Tesis:

Prof. José Ramón Ares Fernández y Prof. Isabel Jiménez Ferrer

Madrid, Diciembre de 2015

“No fracasé, solo descubrí 999 maneras de cómo no hacer una bombilla”

Thomas Alva Edison. (11 de febrero de 1847 – 18 de octubre de 1931)

A Silvia

Agradecimientos

¿Cómo es que estoy presentando una tesis con 43 años? ¿Cómo es que dejo una empresa con un cargo muy bien retribuido y me dedico a trabajar como un no-becario simultaneándolo con la actividad como autónomo? Y sobre todo ¿Cómo es que me dispongo a realizar una Tesis en Físicas de la Autónoma cuando soy Ingeniero de Minas de la Politécnica? Todo esto me plantea que hay muchas personas a las que debo agradecer la ayuda que me han prestado en el camino recorrido, por aceptar que deje un trabajo y perder la remuneración económica que éste conllevaba, por no trasladarme la preocupación que esto podía causar a familiares y amigos, por permitirme realizar una Tesis con estos inconvenientes planteados, por ayudarme a entender cuestiones que mi vida académica y profesional no me han enseñado y sobretodo por haberme acompañado durante estos 7 años tan complicados como interesantes.

Es difícil saber distinguir todas las ayudas recibidas a lo largo de la vida académica y profesional de una persona. A veces pensamos que es más de agradecer las ayudas complejas, las explicaciones kilométricas de problemas complicados, pero hay que tener en cuenta también que casi el 90% de las ayudas vienen dadas por pequeños consejos que van guiando el trabajo y la resolución de los diferentes problemas de una manera casi imperceptible pero seguro que definitiva. Pero es difícil acordarse de todos ellos. No obstante sirva este párrafo para agradecer a todos estas personas que me han guiado hasta aquí de una manera inconsciente, algunos de ellos seguro que gente anónima.

El agradecer la ayuda para la realización de una Tesis doctoral es complicado normalmente, pero lo es más cuando la decisión de realizar esta Tesis se toma en mitad del desarrollo de la vida profesional, sobre todo cuando está siendo altamente provechosa. Y es esta decisión la que hay que valorar como mi primer agradecimiento. Es en mi vida profesional donde se gestó la necesidad de realizar un doctorado, y fue precisamente en el momento más exitoso de dicha carrera profesional donde tomo la decisión: en la puesta en marcha de centrales hidráulicas de Unión Fenosa. Es donde conozco a una persona que refleja la excelencia en el conocimiento, Alfredo Pérez, que me ha permitido fijar un objetivo que cumpliera con esa misma excelencia. Le agradezco haber compartido conmigo tantas horas en la puesta en marcha de la Central Hidráulica Reversible de Bolarque II con infinitos sabios consejos, interminables discusiones complejas, pero sobretodo mostrando siempre la curiosidad por el conocimiento de todos los problemas fueran del origen que fueran.

Pero no solo es importante observar excelencia en el conocimiento sino en el comportamiento, y es por lo que tengo que agradecer a Ignacio, jefe de la Central Hidráulica de Burguillo, la ayuda inestimable en la obra de dicha central. Su talante extrovertido, sus explicaciones utilizando los caminos de arena como pizarras de clase y su dedo como tiza, el no dar importancia exagerada a los problemas. Él es un gran culpable de mi decisión de hacer un doctorado, probablemente por insistir en llamarme “doctor” día tras día durante 3 años inolvidables trabajando en la cuenca del río Alberche. Tengo que agradecerle que me ayudara con su comportamiento a abandonar la ansiedad maldita que me acechaba. Nunca aprenderé más de perdices que en aquella época.

Pero hay personas que me han ayudado con su esfuerzo. Es por tanto necesario que lo primero es que agradezca a mis directores de Tesis Isabel y Xose, la oportunidad que me han prestado para trabajar en un grupo de investigación dedicado a menesteres, en aquella época lejanos a mis quehaceres diarios y conocimientos adquiridos hasta la fecha. Y sobre todo la paciencia que han demostrado al lidiar con mis dudas sobre conceptos que para ellos se definirán como básicos pero que en muchos casos para mi eran lejanos. También les agradezco que hayan podido aceptar mis faltas a lo largo de este tiempo, motivadas por el trabajo que he debido ejercer para poder mantenerme económicamente en el periodo de tesis, y que ha sido culpable del aumento de tiempo necesario para realizarla. Eterno agradecimiento por compartir los momentos más difíciles que han sido los que se han producido en estos meses de escritura con la cantidad de

trabajo que les he generado y las horas que les he robado. Gracias por vuestra ayuda sin la cual esto no hubiese sido posible.

Y también de todos los miembros del grupo MIRE que han demostrado interés en resolver mis dudas y que además me han permitido descubrir nuevos puntos de vista que espero me hagan más abierto a opiniones y discusiones. Le agradezco a Carlos Sánchez el darme una visión amplia en la resolución de problemas físicos, el poder tener mayor visión sobre la posibilidad de existencia de hipótesis y estudio de las mismas, que tanto me faltaba como ingeniero de formación que soy, a Fabrice el permitirme participar en sus discusiones metafísicas tan interesantes además de haberme cedido una de sus calabazas para realizar un excelente guiso, a Eduardo la ayuda infatigable además de permitirme reconocer la existencia del nacionalismo mexicano, a Andrés el observar la concentración a la que pueden llegar algunas personas, a Mariam el recordarme eternamente cual era el estado de mi escritura para pegarme el empujón necesario, a Satoko el conocer otras culturas tan interesantes sin coger un avión y un barco además del rascador automático infalible a todas luces, a Julio por poderme ayudar a ser un amante de la política con todas las consecuencias, además de por sus excelentes discusiones y consejos técnicos, a Pablo por enseñarme el manejo del instrumental, a Paco que me ha permitido estar despreocupado de los temas administrativos de los que siempre está atento, y a Fernando por tenerle en ascuas haciendo soldaduras de ampollas a menos de 1 metro del tubo del hidrogeno megaexplosivo. Excelentes conversaciones con todos ellos.

Agradezco la ayuda del SIdI de la UAM, a Enrique y a Isidoro que me han permitido aprender más sobre los métodos de caracterización de materiales, y me han aguantado horas mientras me quejaba de mis problemas profesionales, medida tras medida. También a la gente de XRD Policristal Mario y Noemí por ayudarme en la realización de las caracterizaciones de los materiales con XRD. Ha sido inestimable la colaboración prestada por Cecilia en la realización de las medidas de espectroscopia óptica llevadas a cabo en el CIEMAT, así como la ayuda del grupo FINDER del Instituto de Microelectrónica de Madrid, para la realización de medida de espectroscopia Raman, dirigido por Marisol, con la que he compartido congresos en sitios tan insospechados como la ESA en Noordwijk, donde acordamos con el grupo español que no siempre cenar al lado de la playa es agradable y menos en Noviembre en el Atlántico Norte, donde lo único que te esperas es un posible segundo desembarco aliado. Otra ayuda inestimable ha sido la realizada por los técnicos del Módulo C-03 de la Facultad de Ciencias de la UAM por su colaboración, por lo que les agradezco enormemente su ayuda, a Santiago, José Luis y Andrés. Es de destacar también la excelente ayuda del Segainvex en la fabricación de los portamuestras, las ampollas y todos los elementos necesarios para una correcta ejecución de los experimentos, y en concreto al grupo del vidrio que han tenido que aguantar las miles de peticiones de aperturas de ampollas selladas pacientemente.

Agradezco a Yingli Green Energy Spain y en concreto agradezco a Luis el permitirme colaborar con su empresa mientras elaboraba una tesis que no me permitía ofrecer el tiempo necesario para el desarrollo de sus planes de trabajo, y sobretodo por aceptar mis idas y venidas en momentos probablemente no adecuados. Agradezco a Javier Velasco el haber contado conmigo para la realización de proyectos de centrales hidráulicas en este tiempo pudiendo conciliar el trabajo como autónomo con el trabajo de la tesis, y permitiéndome no perder comba en el mundo en donde tanto me había desarrollado.

Agradecer a quien fue mi compañera y ahora mi esposa Silvia, por permitirme dejar una empresa con un gran sueldo, simplemente para acometer un doctorado, renunciando a la posibilidad de una vida mejor. Por darme fuerzas para seguir las innumerables veces que me he planteado la posibilidad de abandonar esta empresa tan complicada y que seguro que no nos ofrece un futuro mejor. Por su apoyo eterno en las decisiones tomadas. Por su compañía. Por poner el máximo esfuerzo para entender los problemas académicos que estaban tan lejos de su vida profesional. Por planificar viajes y vacaciones siempre buscando no perjudicar el desarrollo de la tesis y la

realización de los congresos, y ajustándolos a mi estado de ánimo. Por acercarme a ver las cosas desde otro punto de vista. También a sus padres, con las excelentes charlas de política y literatura que mantenemos los domingos. Prometo leer los libros que tengo pendientes.

Y como no a mi familia, a mis padres los cuales estos 7 años han aumentado sus dosis de pastillas probablemente alguna de ellas proceda de las preocupaciones que les he generado al haber tomado la decisión de haber dejado una empresa en la que ellos me establecían como acomodados. Espero que la finalización de la Tesis les produzca cierto alivio. A mis hermanos y cuñados por tener que soportar mis cambios anímicos debidos al cansancio de estos últimos años. Y a los sobris que algún día serán mayores y que espero si lo consideran necesario les pueda inspirar y aconsejar, en el caso que quieran tomar este camino de investigación y de realización de una Tesis.

Una especial dedicatoria a todos los amigos, a los “claretianos” y a la “pandilla basura” con los que he compartido tan buenos momentos. No tengo sitio para agradecer a cada uno de vosotros, por lo que ya os lo agradeceré tomando alguna cosa que otra.

Si hubiese tenido más tiempo os lo podría haber agradecido de mejor manera pero después de 4 meses dedicado a la escritura de la Tesis no sé ni lo que significa la palabra gracias, por no decir que ya casi veo las letras que la forman en el maldito teclado. Deberé desintoxicarme de las ciencias físicas y la técnica con alguna charla de alguno de los campos que forman las Humanidades.

ÍNDICE

Capítulo 1: La conversión termoeléctrica y el problema energético. Los sulfuros de metales como compuestos termoeléctricos.

Capítulo 2: Técnicas experimentales.

Capítulo 3: Desarrollo de un sistema de medida “in situ”, de resistencia eléctrica y coeficiente Seebeck de películas delgadas metálicas durante su sulfuración.

Capítulo 4: Sulfuro de paladio (PdS). Formación y propiedades de transporte.

Capítulo 5: Trisulfuro de titanio (TiS₃). Síntesis, caracterización y propiedades termoeléctricas. Estabilidad del proceso de formación.

Capítulo 6: Diseño, construcción y caracterización de un módulo termoeléctrico basado en pirita mineral.

Conclusiones y realizaciones.

Apéndices.

Publicaciones derivadas de la Tesis.

Capítulo 1: La conversión termoeléctrica y el problema energético. Los sulfuros de metales como compuestos termoeléctricos.

INDICE

1	CONTEXTO GLOBAL DE LA ENERGÍA: PRODUCCIÓN Y PRECIO.....	1
2	CALORES RESIDUALES Y SU APROVECHAMIENTO.....	7
3	CONVERSIÓN TERMOELÉCTRICA.....	8
3.1	Principales efectos termoelectricos: Efecto Seebeck, Peltier y Thomson.	9
3.2	Figura de mérito y eficiencia termoelectrica.....	12
3.3	Aplicaciones.	15
4	MATERIALES TERMOELÉCTRICOS.	17
4.1	Materiales estándar.....	17
4.2	Otros materiales.	18
4.3	Estrategias de optimización de la figura de mérito.	19
5	LA SOSTENIBILIDAD EN LOS MATERIALES TERMOELÉCTRICOS: COSTES, DISPONIBILIDAD y TOXICIDAD.	23
6	LOS SULFUROS DE METALES COMO MATERIALES TERMOELÉCTRICOS. OBJETIVO DE LA TESIS.	27
7	REFERENCIAS.....	30

1 CONTEXTO GLOBAL DE LA ENERGÍA: PRODUCCIÓN Y PRECIO.

La investigación realizada en esta tesis, aborda un tema muy concreto como es la conversión termoeléctrica, cuyo uso por sí solo no generaría un impacto excesivo en el contexto global de la energía. Sin embargo es importante situarse en dicho contexto para poder visualizar de forma objetiva la necesidad de actuaciones diversas que permitan a largo plazo aportar soluciones a un problema tan complejo como es el energético. Es por esto que se presenta en este apartado una imagen global del estado del consumo y la producción energética.

La energía se considera uno de los bienes necesarios, no solo para la subsistencia, sino para el desarrollo de los diferentes pueblos. Sin embargo, la energía en el último siglo, proviene en su mayoría de fuentes fósiles (petróleo, carbón y gas) que se encuentran distribuidas de forma no homogénea, por lo que hay zonas en las que se encuentran de forma muy concentrada, existiendo otras regiones que no tienen capacidad de producción de este tipo de combustibles. Es por esto que existe una división en el mundo entre los productores de combustibles fósiles y los consumidores, generándose un difícil equilibrio entre ambos que puede ser desestabilizado por cualquier situación en cualquier región del mundo. Estas situaciones pueden ser debidas a simples procesos especulativos, aparición de guerras, catástrofes naturales, derrocamiento de líderes en ciertas zonas del mundo, etc. Es por tanto el precio de este tipo de energía muy sensible a muy diversos factores que se dan frecuentemente en un mundo globalizado como el que actualmente estamos viviendo.

Además, existe una preocupación creciente ante los efectos del calentamiento global fuertemente inducido por el uso de fuentes de energía convencionales fósiles. Las emisiones de CO₂ a la atmósfera generan un efecto invernadero que es uno de los causantes de dicho calentamiento. Se observan en la figura 1-1 las emisiones totales de CO₂ desde el año 1980 hasta el año 2012 y las estimaciones realizadas hasta el año 2030. Las emisiones de CO₂ se han duplicado en los últimos 30 años y las previsiones en los próximos 20 años siguen pronosticando un aumento considerable. Solamente, se observa una pequeña inflexión en este crecimiento en el año 2009 atribuido a la reciente crisis económica global.

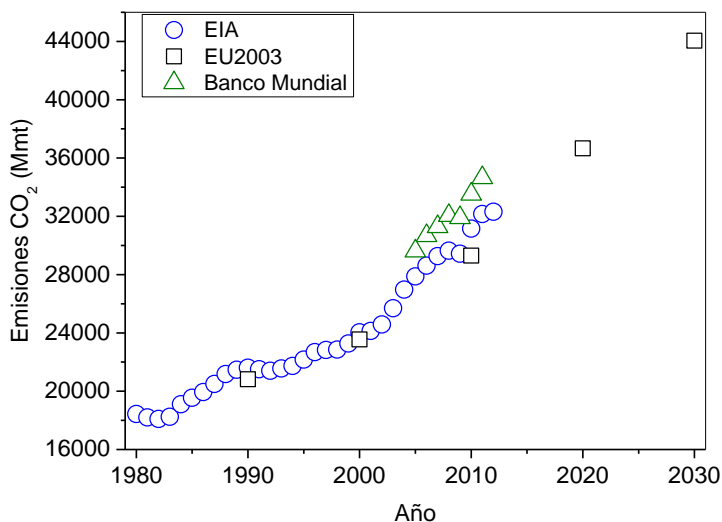


Fig. 1-1. Emisiones anuales de CO₂ global en Mmt. Fuentes EIA ¹, EU Energy Commission ² y Banco Mundial. Elaboración propia.

El crecimiento económico de países, hasta hace poco subdesarrollados, tales como China, India y Brasil, genera un ingente consumo de energía, provocando un incremento de los problemas enunciados anteriormente. Así, en la figura 1-2 se observa el crecimiento lineal del consumo energético total en el mundo (~2000 Mtoe/década) y las previsiones hasta 2030 que mantienen un aumento más o menos lineal del consumo (se observa también una leve disminución del consumo energético en el año 2009 debido a la reciente crisis económica).

Es precisamente en estas regiones de alto crecimiento donde se puede observar, en la última década, un crecimiento elevado de las emisiones de CO₂, debido al aumento de consumo de

energía que va ligado a dicho crecimiento. Así el mayor incremento de emisiones se produce en la zona asiática duplicando sus emisiones en los últimos 10 años ².

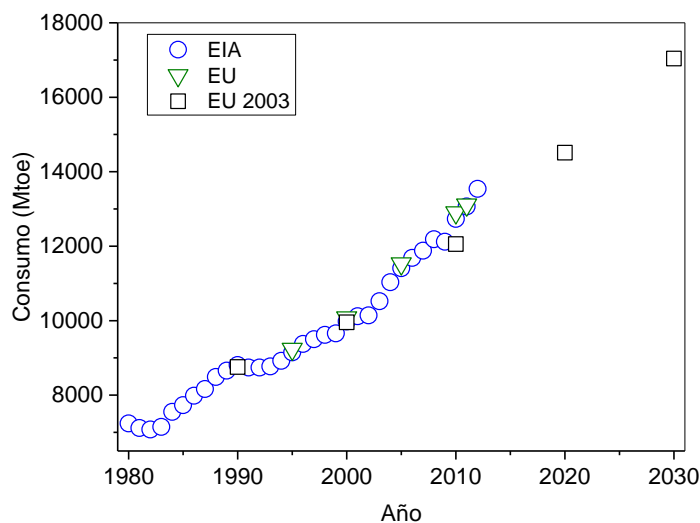


Fig. 1-2. Consumo energético global anual en Mtoe. Fuentes EIA ¹ y EU Energy Commission ². Elaboración propia.

Está ampliamente admitido que la principal causa de las elevadas emisiones de CO₂ está vinculada con el uso masivo de los combustibles fósiles para la producción de energía. Desde hace dos siglos, las fuentes de energía más utilizadas son el carbón, el petróleo y el gas. Como consecuencia, en las últimas décadas han existido políticas sustitutivas de una de las fuentes fósiles hacia otra de menor emisión de CO₂ y cenizas. En general, en el consumo doméstico de los países desarrollados se ha realizado una sustitución casi total en la edificación, de las calderas alimentadas con carbón, a calderas alimentadas por gas natural. Esta política sustitutiva del carbón se ha trasladado a la generación de energía, buscando la sustitución de antiguas centrales térmicas alimentadas por carbón, por ciclos combinados de gas (Ciclo Brayton y ciclo Rankine) que permiten eficiencias superiores (50% frente al 33%). No siempre estas políticas se han realizado totalmente, ya que existen regiones que dependen excesivamente de la producción del carbón, generándose prorrogas en los plazos establecidos de sustitución del carbón a la espera de dar soluciones al cambio de actividad en dichas regiones.

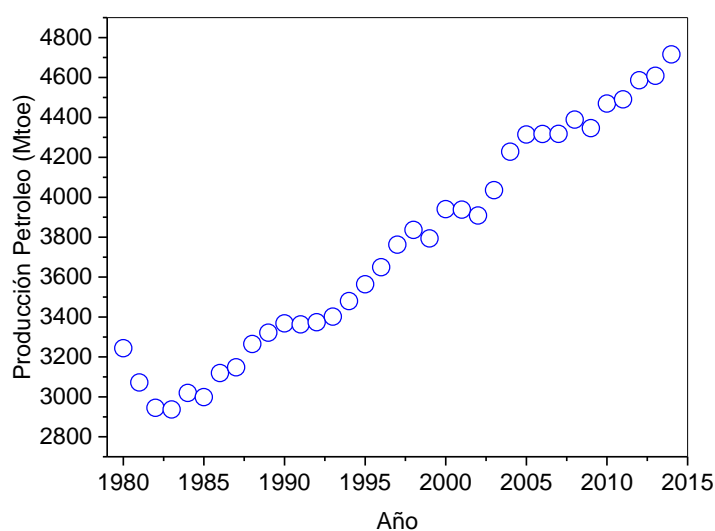


Fig. 1-3. Producción anual Mundial de Petróleo en Mtoe. Fuente EIA ¹. Elaboración propia.

Sin embargo en el transporte, las actuaciones han sido hasta la fecha menores, encontrando políticas de introducción en el mercado de combustibles de origen renovable como el biodiesel, subvenciones al uso de vehículos híbridos que disminuyen el consumo de petróleo, y la subvención a la fabricación de vehículos eléctricos o de hidrógeno que hasta la fecha no está teniendo los resultados esperados debido principalmente al insuficiente desarrollo de métodos de acumulación de energía eléctrica y de hidrógeno, seguros y baratos. Esto ha llevado a que la producción y consumo de petróleo aumente linealmente año tras año (Fig.1-3 y 1-4).

Además, las reservas existentes de petróleo en estos años no han dejado de crecer y, si expresamos las reservas en años de consumo que quedarían al ritmo anual de consumo actual, observamos que las reservas aumentan (Fig. 1-5). Se da la paradoja de que el periodo de mayor consumo de la historia coincide con el periodo con mayor cantidad de reservas, pero es importante observar en este punto que las reservas aumentan de una manera muy directa con el precio que se está dispuesto a pagar por el petróleo, de tal forma que para precios altos de petróleo las reservas serán altas. También ocurre por lo tanto lo contrario ya que cuando el precio del petróleo baja, desaparecen yacimientos cuyo precio de extracción es mayor que el precio de mercado, resultando en una disminución de las reservas. Por lo tanto hay que resaltar el valor económico de la reserva por encima de la existencia del petróleo por sí misma.

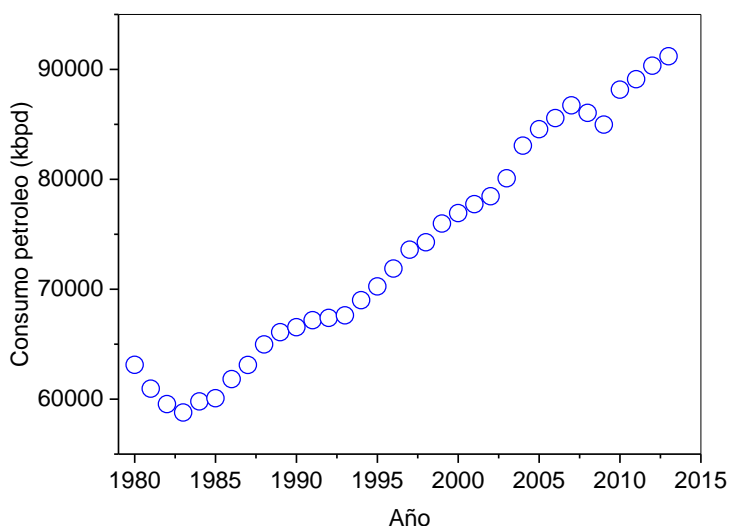


Fig. 1-4. Consumo de Petróleo anual Mundial en Miles de Barriles al día (kbpd) por región. Fuente EIA ¹. Elaboración propia.

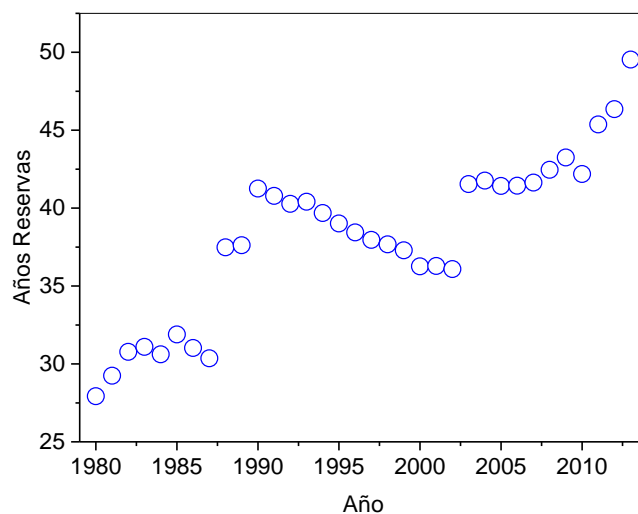


Fig. 1-5. Reserva mundial de petróleo en años de consumo restantes. Fuente EIA ¹. Elaboración propia.

En el caso del carbón y del gas natural, la producción sigue la misma tendencia creciente que el petróleo. Sin embargo, mientras la producción del carbón aumenta exponencialmente (Fig.1-6) duplicándose en los últimos 10 años debido, principalmente, a las necesidades de China, el gas natural lo hace linealmente (duplicando la producción en los últimos 30 años) tal como se observa en la figura 1-7. En ambos casos las reservas previstas de ambos son del orden de 100-150 años al actual ritmo de consumo ¹.

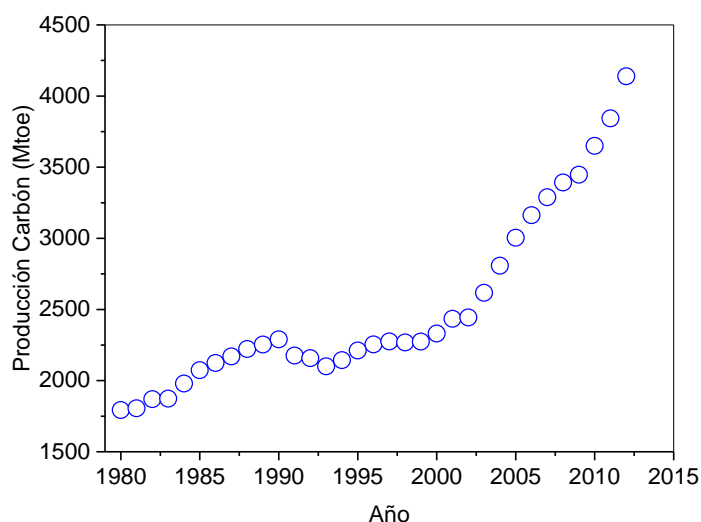


Fig. 1-6. Producción anual mundial de Carbón en Mtoe. Fuente EIA ¹. Elaboración propia.

Los datos sobre reservas probadas de carbón son difíciles de calcular y existen algunas estimaciones al respecto. Hay que tener en cuenta que existe una diversidad de carbones con capacidades caloríficas muy diferentes y contenidos en azufre y otros contaminantes bastante diversos, por lo que la estimación histórica es complicada. No obstante se cuenta con un dato estimado por la EIA del año 2011 en 888,846 millones de toneladas métricas. Esto equivaldría a 622,000 millones de toneladas equivalentes de petróleo (Mtoe). Al ritmo del consumo último registrado que corresponde a 3699 Mtoe/anuales, se dispondría de una cifra aproximada de reservas de 168 años.

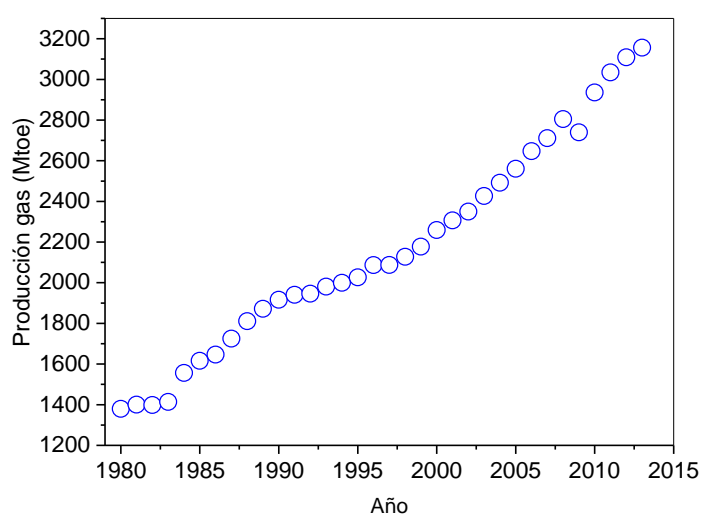


Fig. 1-7. Producción anual mundial de Gas Natural en Mtoe. Fuente EIA ¹. Elaboración propia.

Finalmente, está el caso de la electricidad, que como el hidrógeno, no es una fuente de energía, sino un vector energético. Sin embargo, se genera a partir de fuentes de energía que pueden ser

fósiles o renovables. Al igual que en los casos anteriores la producción de electricidad no ha parado de aumentar durante los últimos 30 años, siguiendo una tendencia lineal (Fig. 1-8).

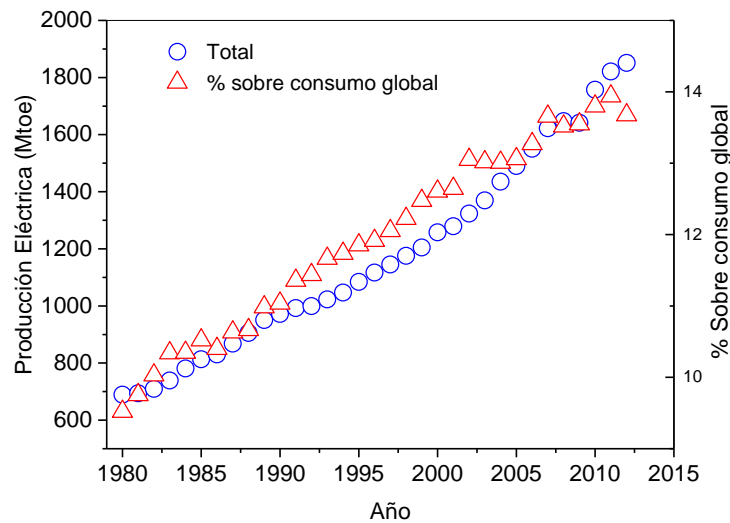


Fig. 1-8. Generación eléctrica anual global en Mtoe. Fuente EIA ¹. Elaboración propia.

La generación eléctrica total se basa en 3 posibles fuentes: Nuclear, Renovables y Combustibles Fósiles. La generación nuclear no ha sido accesible a todas las regiones por razones geopolíticas, pero sí ha tenido gran impacto en países desarrollados con altos consumos. No obstante la generación nuclear a lo largo del tiempo no ha superado tasas superiores al 20%. A medida que los países menos desarrollados aumentan su consumo, el porcentaje de energía generada por nuclear disminuye al aumentar el uso de combustibles fósiles en estas regiones. Además la energía nuclear ha sufrido varios accidentes que han provocado que a lo largo del tiempo la producción haya bajado, tales como Chernobyl (1986) y el más reciente en Fukushima (2011). Este último ha conducido a tomar decisiones políticas de alto impacto como la desnuclearización de Alemania y Japón. En la figura 1-9 se observa claramente que la energía nuclear, desde el año 1986, frenó su crecimiento hasta quedarse en un porcentaje estable del total ~16%, para posteriormente volver a disminuir.

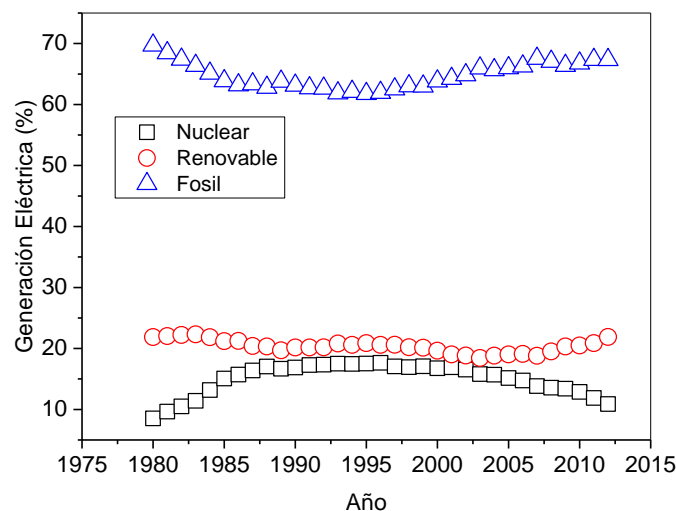


Fig. 1-9. Porcentajes de Generación Eléctrica por Fuentes. Fuente EIA ¹. Elaboración propia.

En el caso de la generación eléctrica mediante fuentes renovables se observa que existe un cambio de tendencia desde aproximadamente el año 2005. La generación eléctrica por fuentes

renovables antes de este año, se ha basado en la hidroelectricidad, que usualmente es la primera fuente explotada en un sistema eléctrico, creciendo posteriormente este sistema a partir de otro tipo de fuentes convencionales que producen la disminución del porcentaje producido por fuentes renovables. Son las políticas derivadas del protocolo de Kioto, las que han permitido integrar otras fuentes renovables que han invertido la tendencia. Este cambio está basado principalmente en la aportación de la energía eólica al total de la producción, y otro más ligero a la aportación de la energía solar (FV y termoeléctrica). Como consecuencia, la fuente fósil es la dominante en la producción de energía eléctrica, y su tendencia es también creciente desde principios del siglo XXI.

2 CALORES RESIDUALES Y SU APROVECHAMIENTO.

Como se ha visto en el apartado anterior, una gran parte de la energía está involucrada en procesos de combustión. Sin embargo, todo proceso de conversión de energía calorífica o motor térmico obedece el principio de Carnot, por lo que no puede alcanzar nunca una eficiencia del 100% y por lo tanto generan grandes cantidades de calor residual. En la ecuación 2-1 se define el rendimiento establecido por Carnot.

$$\eta_c = \frac{\text{Trabajo}}{\text{Calor invertido}} = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \equiv 1 - \frac{T_1}{T_2} < 1 \quad 2-1$$

Ese calor residual puede emitirse a diferentes temperaturas y en diferente cantidad dependiendo del sistema térmico que se considere. Así, tal como muestra la figura 2-1, existe una gran cantidad de calor emitida por fuentes de baja (subestaciones, etc.) y alta temperatura (automóviles, procesos de combustión en industrias, etc.).

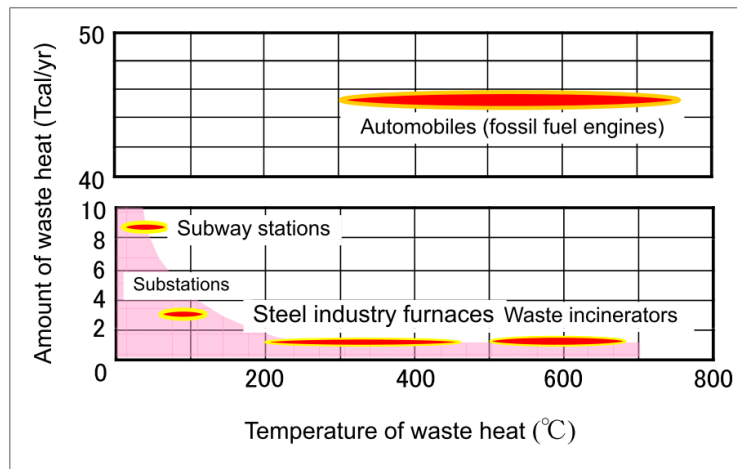


Fig. 2-1. Cantidad de calor residual en función de la temperatura del sistema en Japón ³.

Por ejemplo, en el transporte de vehículos el 70% de la energía que proviene del combustible se convierte en pérdidas de calor, bien emitido directamente a la atmósfera a través de los gases de escape (40%) o bien mediante el intercambio con el sistema de refrigeración del motor (30%), por lo que solo un 30% de la energía contenida en dicho combustible genera un trabajo útil. El aprovechamiento de ese calor residual mediante una conversión directa de energía térmica en eléctrica permitiría aumentar la eficiencia de los vehículos sustancialmente y reducir las emisiones de CO₂. Por ejemplo, mediante la sustitución de las dinamos y los alternadores por dispositivos de conversión directa de energía térmica en eléctrica, aprovechando el calor residual del tubo de escape.

En el caso de generación eléctrica, las eficiencias dependen de la tecnología de generación utilizada, en función de los diferentes combustibles. En concreto, en la generación eléctrica correspondiente a centrales térmicas convencionales se observa que el rendimiento medio se sitúa en torno al 35% ², por lo que la mayor parte de energía suele ser calor cedido al foco frío necesario en este tipo de centrales (~ 45%).

En resumen, el aprovechamiento de la ingente cantidad de calor residual que proviene de los diferentes procesos de transformación de energía, permitiría aumentar la eficiencia de esos procesos, así como reducir las emisiones de CO₂. En este marco, los materiales termoelectrónicos i.e. aquellos capaces de convertir calor en una corriente eléctrica bajo una diferencia de temperaturas, se presentan como una alternativa prometedora para aumentar la eficiencia de dichos procesos.

3 CONVERSIÓN TERMOELÉCTRICA.

En 1821, Thomas Johann Seebeck (1770-1831) ⁴ descubrió lo que él interpretó como un efecto termomagnético. El fenómeno consistía en establecer una diferencia de temperatura entre los extremos en contacto de un par de hilos de diferentes metales (cobre y bismuto) separados en el centro, donde se situaba una brújula, observando como la aguja cambiaba su posición. Esta interpretación fue corregida posteriormente por H. Oersted en 1823 (descubridor de la relación entre electricidad y magnetismo) observando que el campo magnético comentado por T.J. Seebeck era producido por la aparición de una corriente eléctrica al exponer un material a una diferencia de temperatura i.e. efecto termoeléctrico.

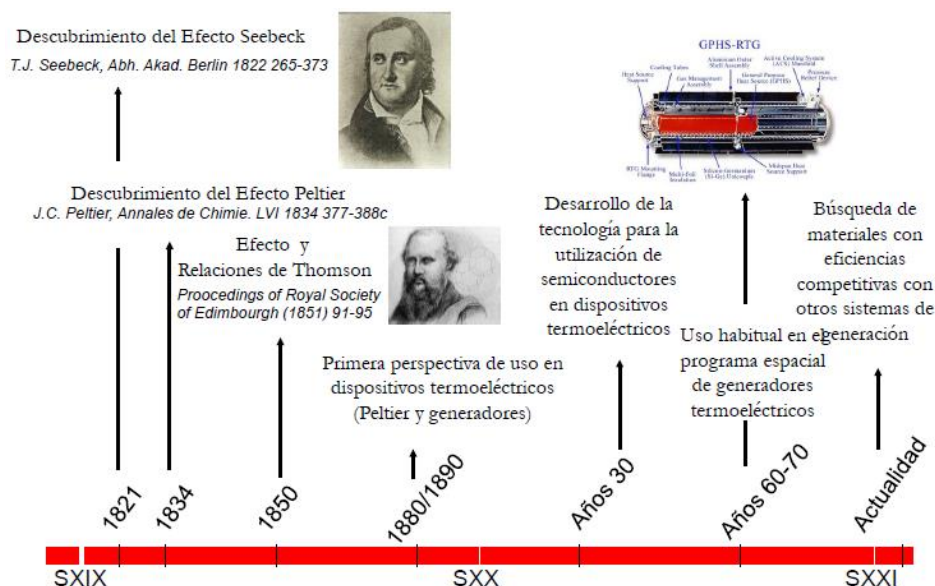


Fig. 3-1. Línea histórica de la fenomenología termoeléctrica ⁵.

Desde su descubrimiento, el uso de la termoelectricidad ha estado focalizado en la instrumentación de medida (termopares) y en desarrollos muy marginales. Pero en las últimas décadas, su interés ha crecido drásticamente debido a la importancia de mejorar los diferentes procesos para aumentar sus rendimientos y consumir menos energía. Se trata por lo tanto de una vía adicional de aumento de eficiencia energética dentro del contexto actual para mitigar el aumento de consumo y la existencia de un exceso de emisiones de CO₂. Para esto se están desarrollando materiales termoeléctricos capaces de convertir calor directamente en electricidad, o de forma opuesta convertir electricidad en calor, que tengan una gran eficiencia y que puedan ser utilizados en un rango amplio de aplicaciones. En la figura 3-1, se muestra una línea temporal del desarrollo de la fenomenología termoeléctrica.

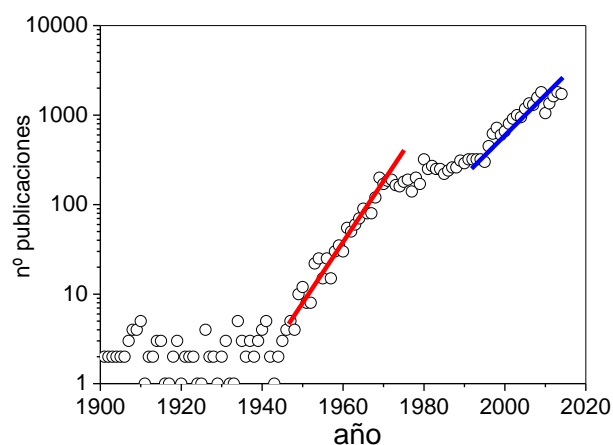


Fig. 3-2. Evolución del número de publicaciones con la palabra "Thermoelectric" en el título durante los últimos 100 años. Fuente Science Direct. Elaboración propia.

Este creciente interés se manifiesta en la evolución del número de manuscritos publicados con la palabra "Thermoelectric" (termoelectricidad) en el título a través del último siglo (Fig.3-2) en el cual se observan dos claras regiones temporales dónde el número de artículos publicados aumentaron drásticamente, en los años 60, debido a la carrera espacial y, a partir del año 2000, debido a la crisis energética.

3.1 Principales efectos termoelectricos: Efecto Seebeck, Peltier y Thomson.

El efecto Seebeck define el fenómeno que se produce al aplicar a un material una diferencia de temperatura que provoca el desplazamiento de los portadores de carga (electrones o huecos), desde el lado caliente hacia el lado frío de un material, generando una diferencia de potencial. Así, cuando se establece una diferencia de temperaturas entre los extremos de un material A y se conectan sus dos extremos a un voltímetro mediante un conductor eléctrico B (Fig.3-3) se genera un voltaje que es proporcional a la diferencia de temperatura aplicada (Ec.3-1)

Esta proporcionalidad viene dada por el coeficiente Seebeck del material A (S_{AB}) que se expresa en VK^{-1} y cuyo valor viene referido al material B i.e $S_{AB} = S_A - S_B$. Obviamente, este material de referencia debe ser conocido y debe tener un coeficiente Seebeck de valor muy bajo, siendo generalmente utilizado el plomo como material de referencia para la obtención de valores de coeficiente Seebeck absolutos de un material (S).

$$S_{AB} = \frac{dV}{dT} \quad 3-1$$

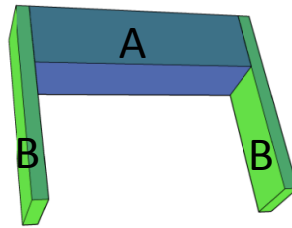


Fig. 3-3. Termopar simple.

El valor de coeficiente Seebeck a temperatura ambiente, S_{AB} , es diferente dependiendo del tipo de material. Los metales presentan un coeficiente Seebeck muy bajo (\sim unidades de μVK^{-1}), sin embargo los semiconductores exhiben valores de coeficiente Seebeck que pueden llegar a varias centenas de μVK^{-1} . El signo del coeficiente Seebeck obtenido también se puede usar para identificar la conductividad del semiconductor, siendo negativo para semiconductores de tipo "n" y positivo para semiconductores de tipo "p", si se considera el criterio de Telkes ⁶.

La diferencia de magnitud del coeficiente termoelectrico entre metales y semiconductores se entiende dentro del marco de la física del estado sólido. Así, el voltaje Seebeck es debido a la diferencia de energías que poseen los portadores de carga del lado caliente y del lado frío. Para ello, se necesita conocer el número de estados ocupados ($n(E)$) a una cierta temperatura ⁷, que viene dado por el producto de dos factores $g(E)$ y $f(E)$ de la Ecuación 3-2 .

$$n(E) = \int_0^\infty g(E)f(E) dE \quad 3-2$$

Siendo $g(E)$ la densidad de estados por unidad de volumen y energía, que en el caso tridimensional viene dado por la siguiente expresión:

$$g(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \quad 3-3$$

Donde m es masa del portador de carga, E es la energía y $\hbar = h/2\pi$ donde h es la constante de Planck. Mientras, $f(E)$ es la función que nos dice la probabilidad de ocupación de los estados (teniendo en cuenta que los portadores de carga son electrones):

$$f(E) = 2 \left(\frac{m}{h} \right)^3 \left(\frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} \right) \quad 3-4$$

Donde m , E y h ya han sido definidos y, E_F es la energía de Fermi, k_B la constante de Boltzman, y T la temperatura.

En las figuras 3-4 y 3-5 se muestra el producto para metales y semiconductores resuelto gráficamente a una temperatura fija. La energía de Fermi (E_F) se sitúa en la banda de conducción, en el caso de los metales y en el interior de la banda prohibida en semiconductores. Debido a que la influencia de la temperatura en la función de ocupación $f(E)$ es muy pequeña, la diferencia de energías de los electrones entre dos temperaturas es mucho menor en el caso de los metales que en el caso de los semiconductores lo que produce que el voltaje generado en el caso del semiconductor sea sustancialmente mayor al generado por los metales y, con lo cual, disponga de un valor del coeficiente Seebeck significativamente superior que en el caso de los metales.

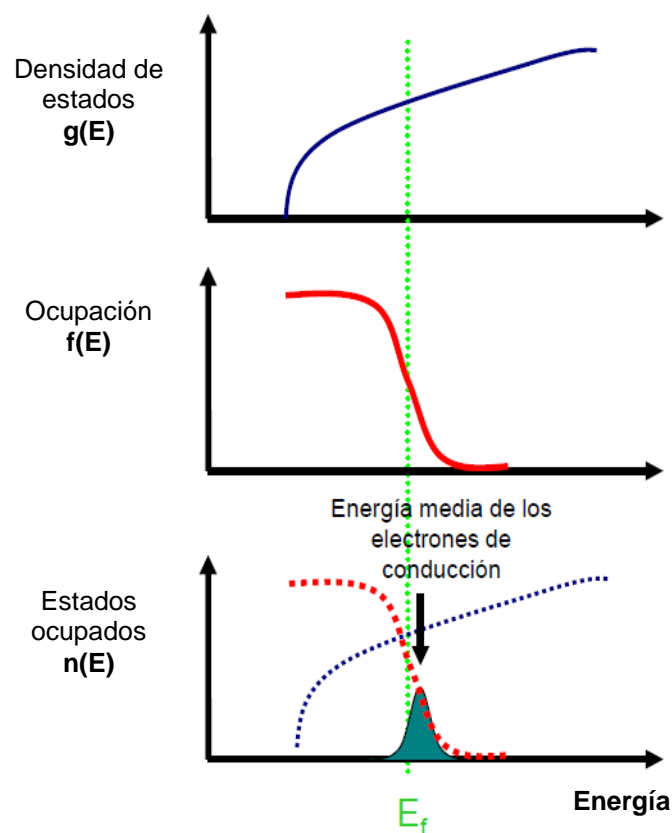


Fig. 3-4. Densidad de estados, probabilidad de ocupación de los mismos y producto de ambas magnitudes (i.e. número de estados ocupados) en un metal a una temperatura dada.

Existen otros efectos termoeléctricos relacionados con el efecto Seebeck y que, en ciertos casos, se deben tener en cuenta en la generación termoeléctrica ya que producen pérdidas de eficiencia. Los principales a considerar son el efecto Peltier y el efecto Thomson.

El efecto Peltier (Fig. 3-6) se produce al atravesar una corriente eléctrica de intensidad (I) la unión de dos materiales (A y B) generándose un flujo de calor (Q) que es proporcional a la intensidad de la corriente eléctrica. Esta proporcionalidad viene dada por el coeficiente Peltier (Π_{AB}) que tendrá signo positivo si en la unión por donde entra la corriente eléctrica se produce un calentamiento y en la unión por donde sale la corriente eléctrica se produce enfriamiento. Este efecto permite disponer de refrigeradores mediante el paso de corriente por dos materiales.

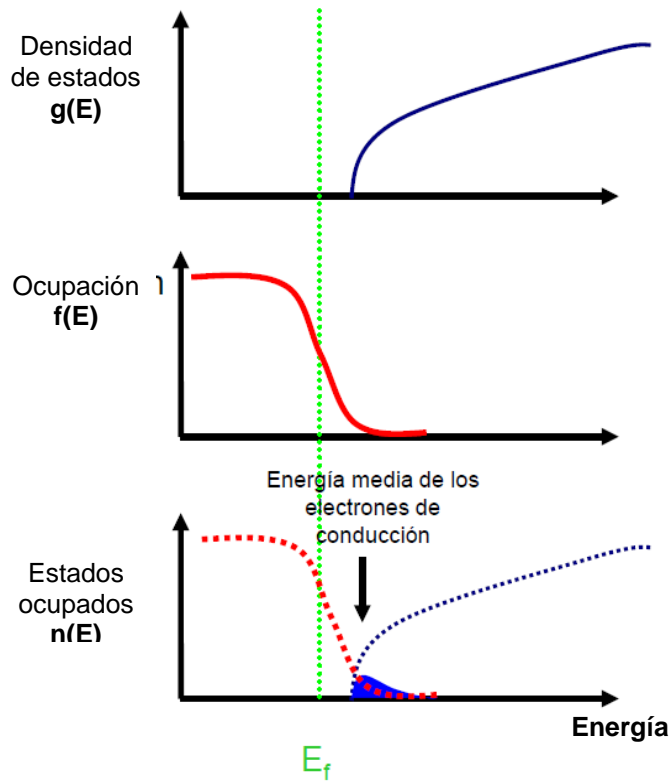


Fig. 3-5. Densidad de estados, probabilidad de ocupación de los mismos y producto de ambas magnitudes (i.e. número de estados ocupados) en un semiconductor a una temperatura dada.

$$\Pi_{AB} = \frac{Q}{I} \quad 3-5$$

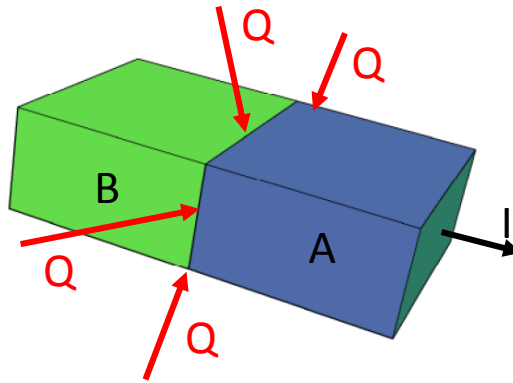


Fig. 3-6. Efecto Peltier.

El coeficiente Seebeck y el coeficiente Peltier están relacionados mediante la primera relación de Kelvin (Ec.3-6), poniendo de manifiesto la base común de ambos fenómenos:

$$\Pi_{AB} = S_{AB} \cdot T \quad 3-6$$

En cuanto el efecto Thomson (Fig.3-7) se define como el calentamiento por unidad de longitud que resulta del paso de una corriente eléctrica a través de un conductor en el cual existe un gradiente de temperatura. Este efecto es mucho menor en magnitud que los dos anteriores. En la siguiente ecuación (Ec. 3-7) se muestra la segunda relación de Kelvin, que relaciona el coeficiente Thomson (τ) con el coeficiente Seebeck (S):

$$\tau_A - \tau_B = T \cdot \frac{dS_{AB}}{dT}$$

3-7

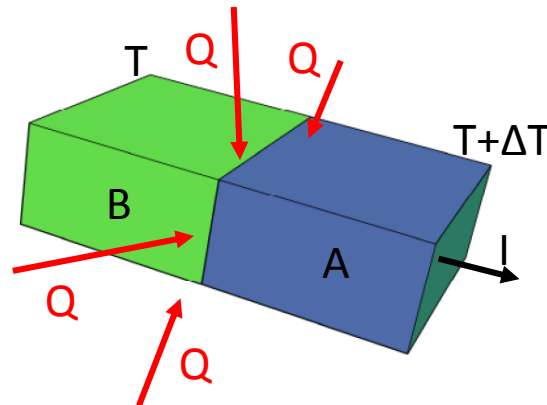


Fig. 3-7. Efecto Thomson.

Basándose en el efecto Seebeck, es posible convertir energía térmica en energía eléctrica. Aunque en la práctica lo que se produzca es dicha conversión termoeléctrica, está ampliamente aceptado el uso del término “generación” en lugar de “conversión” por lo que también está aceptado llamar al dispositivo “generador” en vez de “conversor”. Una vez se dispone de un gradiente de temperatura, se puede generar electricidad mediante la disposición, con una cierta geometría, de múltiples pares de elementos formados por materiales termoeléctricos de conductividad “n” y “p”, conectados entre sí mediante contactos metálicos, que forman un módulo termoeléctrico (Fig.3-8). En esta disposición, el calor aplicado en uno de los lados del módulo moviliza los portadores de carga mayoritarios (electrones en material tipo “n” y huecos en material tipo “p”) desde el lado caliente hasta el lado frío, generando una corriente eléctrica. Por lo tanto, los elementos “n” y “p” están conectados en serie desde el punto de vista eléctrico y en paralelo desde el punto de vista térmico.

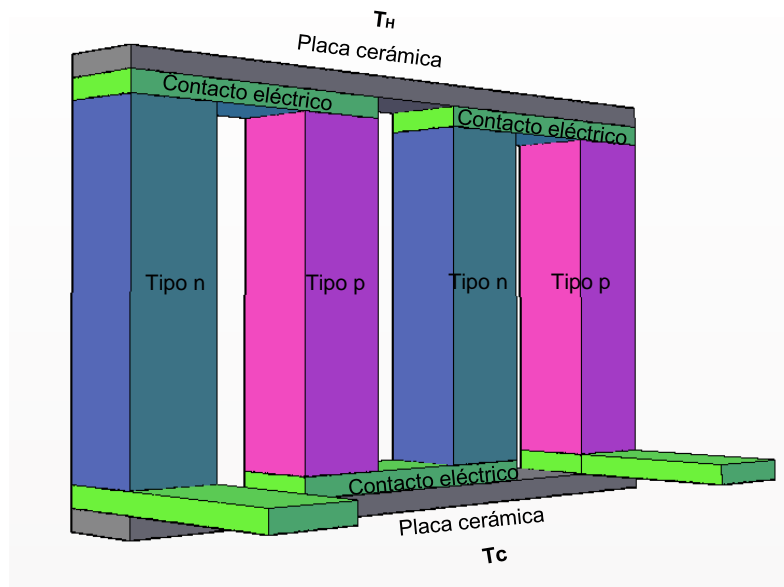


Fig. 3-8. Dispositivo termoeléctrico.

3.2 Figura de mérito y eficiencia termoeléctrica.

La bondad de un compuesto termoeléctrico viene dada por el parámetro llamado figura de mérito Z (K^{-1}), que tiene en cuenta las propiedades que definen la eficiencia de un material termoeléctrico (Ec. 3-8). Así el compuesto termoeléctrico ideal debería tener conductividad térmica (κ) baja (siendo κ la suma de la conductividad térmica eléctrica κ_e y la conductividad

térmica de red κ_L), para facilitar el mantenimiento del gradiente de temperaturas así como baja resistividad eléctrica (ρ) para reducir las pérdidas por efecto Joule y disponer de un coeficiente Seebeck elevado con la intención de generar un voltaje elevado con una pequeña diferencia de temperaturas ⁸. Como los materiales termoeléctricos funcionan siempre que exista una diferencia de temperaturas en el material (son máquinas térmicas), están limitados en su rendimiento por la eficiencia de Carnot. Es por esto que es importante también disponer materiales con una alta temperatura de trabajo para conseguir mayores eficiencias, por lo que es usual utilizar el producto ZT (propuesto en 1909 por Altenkrich ⁹) en lugar de Z , logrando integrar las propiedades del material y la temperatura de trabajo del mismo, y que se denomina figura de mérito adimensional. En cualquier caso, la figura de mérito no incluye las contribuciones parásitas que disminuyen la eficiencia de los dispositivos tales como las resistencias de contacto y las pérdidas por radiación de los diferentes elementos que componen dichos dispositivos.

$$Z = \frac{S^2}{\kappa \cdot \rho} \quad 3-8$$

Se debe señalar que, en la literatura también se utiliza otro parámetro para caracterizar únicamente las propiedades de transporte electrónicas, denominado factor de potencia termoeléctrica (α) (Ec. 3-9), en el cual no se tiene en cuenta el valor de conductividad térmica. Este parámetro es ampliamente utilizado para la valoración de materiales estudiados en lámina delgada, donde la medida de la conductividad térmica es excesivamente compleja.

$$\alpha = \frac{S^2}{\rho} \quad 3-9$$

Por lo tanto, para aumentar la eficiencia de un generador formado por un material se debe aumentar el coeficiente Seebeck a la vez que se disminuye la resistividad eléctrica y la conductividad térmica de dicho material tal como se observa en la figura 3-9.

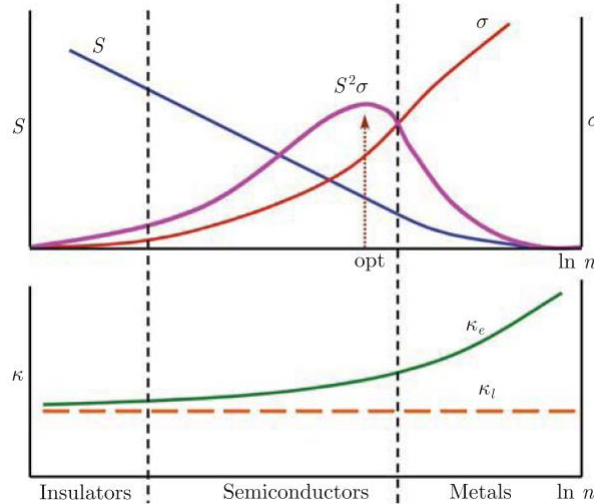


Fig. 3-9. Variación de coeficiente Seebeck (S), conductividad eléctrica (σ), factor de potencia ($\alpha=S^2\sigma$), conductividad térmica eléctrica (κ_e), y de red (κ_L) en función de la concentración de portadores de carga n , para material en volumen ¹⁰.

No obstante se debe tener en cuenta que estos parámetros son altamente dependientes unos de otros por lo que no es baladí maximizar la figura de mérito. Por ejemplo, un coeficiente de Seebeck elevado implica una concentración de portadores de carga baja, lo que implica a su vez una alta resistividad eléctrica ¹¹. Disminuir la resistividad eléctrica supone, en general, aumentar el número de electrones, pero estos al ser portadores de energía térmica aumentan la conductividad térmica (ley de Wiedemann- Franz-Lorenz). Es por esto que es necesario trabajar con un tipo de materiales que muestren un compromiso entre los diferentes parámetros que configuran la figura de mérito y que son, en principio, semiconductores fuertemente dopados.

La eficiencia de un generador (Φ) que suministra energía a una carga, y en el que se aplica un gradiente de temperatura, viene dada por la siguiente relación:

$$\phi = \frac{\text{Energía suministrada a la carga}}{\text{Calor absorbido en la union}} \quad 3-10$$

La eficiencia máxima a obtener de los dispositivos termoelectricos viene determinada por la eficiencia de Carnot (η_c) y por la eficiencia del material termoelectrico γ . Esta será mayor cuanto mayor sea la diferencia de temperatura entre el lado frío (T_c) y el lado caliente (T_h).

$$\phi_{max} = \eta_c \cdot \gamma \quad 3-11$$

$$\eta_c = \frac{T_h - T_c}{T_h} \quad 3-12$$

$$\gamma = \frac{\sqrt{1 + Z \cdot \bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z \cdot \bar{T}} + \frac{T_c}{\bar{T}}} \quad 3-13$$

$$\bar{T} = \frac{T_h + T_c}{2} \quad 3-14$$

En la figura 3-10 se muestra la influencia de la temperatura en la eficiencia de un generador termoelectrico fabricado con materiales que muestran diferentes figuras de mérito, suponiendo la temperatura del lado frío constante a 300 K. Se puede observar como las eficiencias del generador termoelectrico aumentan según aumenta la temperatura y el valor de figura de mérito. Sin embargo, en la actualidad los compuestos disponibles muestran eficiencias que raramente superan el 5% con una diferencia de temperatura de 300°C. Esto es debido a que los valores actuales de figura de mérito se encuentran situados en torno a $ZT \sim 1$.

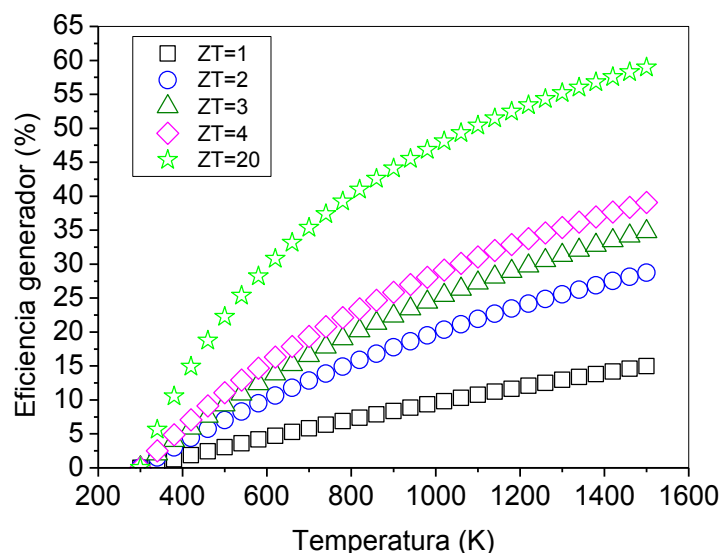


Fig. 3-10. Eficiencia de diferentes generadores en función de la temperatura y de la figura de mérito de los materiales que lo forman. $T_c=300K$.

El objetivo actual es desarrollar materiales que puedan llegar a valores de figura de mérito iguales a 2, aunque se establece que para la competitividad con refrigeradores y generadores convencionales la figura de mérito debería ser superior a 3¹². En la figura 3-11 se observa cuáles son los valores de eficiencia y figura de mérito ZT de las tecnologías existentes de manera que es posible observar el objetivo en ZT de la termoelectricidad para poder competir con dichas tecnologías.

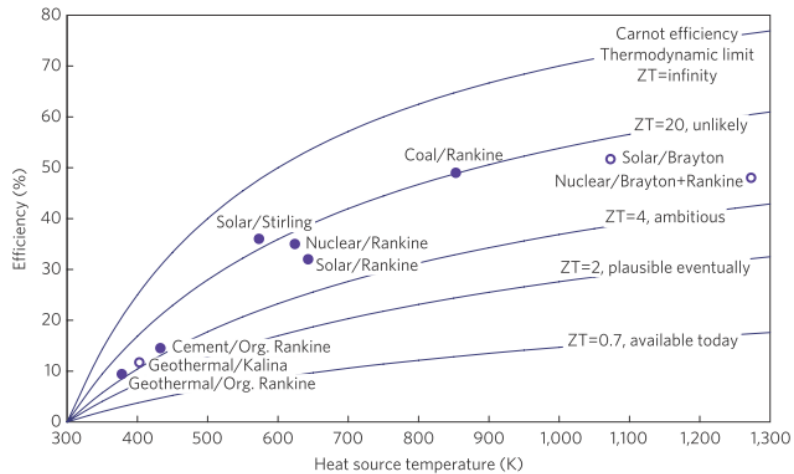


Fig. 3-11. Eficiencia de generación clásica de electricidad, medida en términos de figura de mérito ZT ¹³.

3.3 Aplicaciones.

Los generadores termoelectricos presentan una serie de ventajas frente a otros sistemas de conversión de energía: son sistemas de conversión directa, no producen residuos, son fiables al no tener partes móviles y tienen una vida de utilización suficientemente larga. Como punto débil presentan bajas eficiencias, tal como se ha comentado en el apartado anterior. Estas características han condicionado drásticamente las posibles aplicaciones. Así, una de las más típicas es la generación eléctrica en el espacio profundo mediante generadores termoelectricos de radioisótopos, donde la fuente de calor es la desintegración de un radioisótopo como puede ser uranio natural y como foco frío la temperatura del espacio (0 K). Otro tipo de aplicaciones de alta potencia que se encuentran actualmente en tierra son los grupos autónomos de generación eléctrica no rotativos mediante el quemado de combustible en zonas con temperaturas bajas y donde no llega la red eléctrica. Finalmente, existe un tipo de aplicaciones de menor envergadura con consumos muy pequeños como son relojes, transmisores, y en general pequeñas aplicaciones que son factibles de alimentar con generadores termoelectricos ya que es posible miniaturizar ¹⁴.

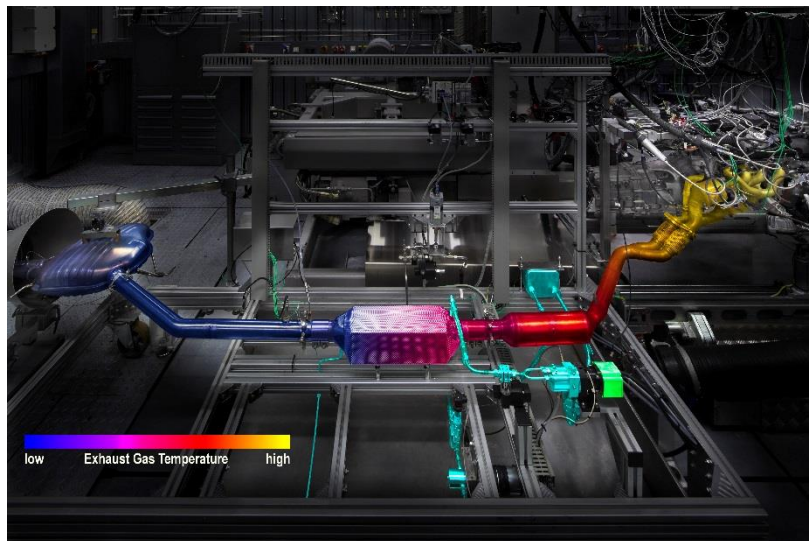


Fig. 3-12. Estudio de temperaturas en el escape de un automóvil e integración de un generador termoelectrico TEG. (Fuente BMW).

En los últimos años se están desarrollando materiales y sistemas para trabajar en áreas más significativas en el consumo de energía, siendo una de ellas el transporte mediante vehículos con consumo de combustibles. Es en este tipo de área donde se espera una implantación importante de dispositivos termoelectricos, mediante el uso del calor residual existente en los

gases de combustión que son conducidos por el tubo de escape del motor, transformando este calor en electricidad, con la consiguiente mejora de rendimiento del combustible. No obstante el mayor aumento de rendimiento viene dado por la eliminación de un elemento mecánico que genera pérdidas como es el alternador de los vehículos, permitiendo una reducción final importante de emisiones de CO₂ por km recorrido. Es necesario realizar todavía mejoras en la transmisión de calor desde el escape a los módulos termoelectricos, en los radiadores que forman el foco frío del generador, y en el peso del dispositivo de generación ¹³. Actualmente existen estudios dirigidos en esta vía donde se observan reducciones de consumos de combustibles de vehículos que se encuentran entre 0.2% y 3% dependiendo del tipo de material termoelectrico utilizado ¹⁵.

Otras líneas prometedoras van enfocados al aprovechamiento de calor residual de diferentes procesos como son los debidos a incineradoras, hornos de cemento, metalúrgicas, centrales eléctricas, etc., así como es el desarrollo de materiales termoelectricos para la generación eléctrica desde una fuente de calor proveniente de la concentración de radiación solar, tratando de sustituir los existentes motores Stirling por generadores no rotativos que no necesitan excesivos niveles de mantenimiento ¹⁶. En este caso no solo existen vías de aprovechamiento de calor gastado sino vías de mejora de la eficiencia del proceso térmico mediante la integración de bombas de calor realizadas con enfriadores termoelectricos para el intercambio de energías en el proceso térmico de un ciclo Rankine. Se han propuesto mejoras de eficiencia de un ciclo Rankine supercrítico con una eficiencia base de 43.9% hasta el 45.3% calculando un ahorro posible para una central térmica de 600 MWe de 137 GWh térmicos anuales ¹⁷.

Es importante tener en cuenta que las eficiencias a conseguir para estas aplicaciones, deben ser superiores a las encontradas actualmente en ciertas tecnologías, (siempre que el coste sea similar) como por ejemplo para sistemas de concentración solar, donde se estima que la figura de mérito necesaria para poder reemplazar los motores de generación eléctrica a partir de energía solar, sería de entre 8 y 20 a 550 K como se observa en la figura 3-11. Se estima que para poder disponer de generación termoelectrica desde fuentes de calor residual industriales, la figura de mérito debería ser más cercana a 4. Sin embargo un bajo coste de inversión de los generadores termoelectricos puede compensar su baja eficiencia. Esto se puede conseguir por ejemplo utilizando materiales termoelectricos abundantes y de bajo coste tal como se muestra en apartados siguientes.

4 MATERIALES TERMOELÉCTRICOS.

En este apartado se enumeran los principales grupos de materiales termoeléctricos que se utilizan e investigan en la actualidad, agrupados según su rango de uso (baja temperatura ($<RT$), media temperatura ($RT-800K$) y alta temperatura ($>800K$)) y las principales líneas de mejora de sus propiedades termoeléctricas. Éstas están enfocadas en dos direcciones: (i) incrementar el factor de potencia, mediante el adecuado dopaje o modificando la densidad de estados de los compuestos y (ii) reducir la conductividad térmica de red mediante la dispersión de fonones introduciendo en la muestra altas densidades de diferentes tipos de defectos (frontera de granos, átomos intersticiales...).

4.1 Materiales estándar.

Según el rango de uso de temperatura, hay tres grupos de compuestos básicos que se utilizan actualmente. En el rango de baja temperatura se utilizan compuestos basados en aleaciones de antimonio-bismuto ($BiSb$), telururos de elementos pesados (Bi_2Te_3 y $PbTe$) en el rango intermedio de temperaturas y aleaciones de silicio y germanio ($SiGe$) a altas temperaturas. En la figura 4-1 se muestra la figura de mérito de los anteriores compuestos (tipo “p”) en función de la temperatura. Todos los valores máximos de ZT están próximos a 1.

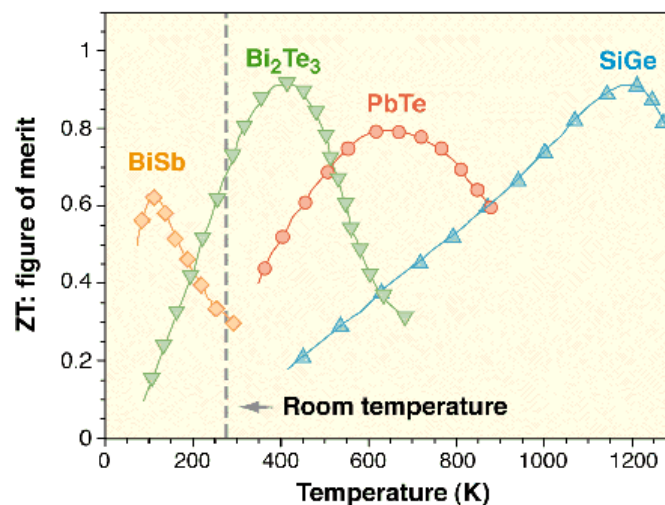


Fig. 4-1. Figura de mérito de materiales tipo “p” clásicos ¹⁸.

Aleaciones de antimonio-bismuto ($BiSb$).

Este compuesto ha generado un interés en las décadas anteriores a los 80, debido a que muestra una muy baja conductividad térmica ($\kappa \sim 2.9 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y un alto valor de figura de mérito Z mostrando valores de $1.8 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ a 100 K, muy parecidos al mostrado por Bi_2Te_3 a 400 K. No obstante el valor de ZT de $BiSb$ con respecto a Bi_2Te_3 es menor al trabajar en temperaturas menores ¹⁹.

En otros trabajos se ha mostrado que aplicando campos magnéticos el valor de Z mejora, obteniéndose para $Bi_{0.88}Sb_{0.12}$ un valor de $5.2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ a 80 K y manteniendo un valor de Z próximo a $1.0 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ a 300 K. Se observa en este mismo trabajo que en muestras más diluidas, como $Bi_{0.95}Sb_{0.05}$ el valor de Z baja a $4.8 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ a 80 K pero manteniendo un valor más alto a 300 K, $1.8 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ²⁰.

Telururo de bismuto (Bi_2Te_3) y de plomo ($PbTe$).

Los materiales que se han utilizado clásicamente para un rango de temperaturas intermedias son los dos siguientes calcogenuros: Bi_2Te_3 y $PbTe$. El Bi_2Te_3 fue propuesto por Ioffe ²¹ como un excelente material termoeléctrico al disponer de un ion metálico pesado (Bi) así como del calcogenuro (Te), lo que reduce la conductividad térmica debida a red ($\kappa \sim 1.6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y optimizando la figura de mérito. Además, el crecimiento de cristales Bi_2Te_3 permite controlar fácilmente su estequiometría lo que, a su vez, determina que el material tenga tanto un carácter tipo “p” como tipo “n” permitiendo una fácil construcción de los dispositivos termoeléctricos. Ese preciso control de su estequiometría facilita la optimización de la densidad de portadores con el objetivo de reducir su resistividad ($\rho \sim 5 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$). La figura de mérito de este material alcanza valores cercanos a 1 con $T \sim 400 \text{ K}$. Finalmente, destacar que, desde un punto de vista cristalino,

el Bi_2Te_3 es fuertemente anisótropo y, por lo tanto, las conductividades térmica y eléctrica de este material dependen de la orientación de los cristales ⁸.

En cuanto al PbTe (de nuevo formado por un ion metálico pesado y el calcogenuro más pesado) presenta conductividad térmica de red reducida ($\kappa \sim 2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), resistividades del orden de $10^{-3} \Omega\text{cm}$ con un valor de figura de mérito $ZT \sim 0.7$ ²² pudiéndose obtener el tipo “p” mediante dopaje con aceptores con Na_2Te (sodio como aceptor) y tipo “n” mediante dopaje con donadores como PbI_2 o PbBr_2 (iodo y bromo como donadores).

Aleaciones Silicio Germanio (SiGe).

El uso a alta temperatura de los compuestos termoeléctricos viene determinado por la estabilidad de los compuestos. De esa manera, los anteriores compuestos no son viables a altas temperaturas. Las propiedades de transporte eléctrico del silicio son buenas ($\rho = 10^{-3} / 1 \Omega\cdot\text{cm}$ y $S \sim 0.5 / 1 \text{ mVK}^{-1}$) pero tiene conductividad térmica muy elevada ($\kappa \sim 145 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Para reducirla se alea con germanio de manera que la aleación exhibe una conductividad debida a la red menor a altas temperaturas, aumentando la figura de mérito del material (la conductividad térmica se encuentra entre $\kappa \sim 5$ y $6.25 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Además el enlace covalente Si-Ge lleva a que los portadores tengan unas altas movilidades. Como resultado, este material ofrece figuras de mérito de 0.6 - 0.7 ²³ a temperaturas elevadas, facilidad de obtención de materiales con conductividades “n” y “p” y una alta estabilidad térmica hasta 1200 K por lo que es el material que habitualmente se usa en misiones espaciales de espacio profundo.

4.2 Otros materiales.

Otros calcogenuros.

El grupo de calcogenuros formados por aleación de telurio, plata, germanio y antimonio (TAGS) son conocidos desde finales de los años 80 por sus propiedades termoeléctricas. Por ejemplo, los compuestos AgSbTe_2 , conocidos como capas memoria (memory layers), que se utilizan en discos ópticos re-escribibles, presentan unas características termoeléctricas adecuadas ($ZT \sim 1.59$ a 673 K) aunque son compuestos inestables donde existe una tendencia a la segregación de elementos ²⁴ a $T > 700 \text{ K}$.

Recientemente han aparecido otros calcogenuros con excelentes propiedades termoeléctricas y estables. Son compuestos del grupo IV-VI tal como el SnSe . Este material se agrupa dentro los materiales con estructura cristalina ortorrómbica “GeS” como GeSe , GeS y SnS que son materiales termoeléctricos prometedores ¹¹. El SnSe es un compuesto anisótropo que presenta una figura de mérito a 923 K que varía desde $ZT \sim 2.4$ en los ejes a y b a $ZT \sim 0.8$ según el eje c . ²⁵.

Compuestos intermetálicos Mg_2X ($\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$).

Este tipo de compuestos donde $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$, son grandes candidatos para lograr altas eficiencias en los sistemas termoeléctricos. El compuesto más usual, Mg_2Si (sintetizado siempre tipo “n”), mostró en los años 60 una figura de mérito $ZT = 1.3$ ²⁶ a $T = 800 \text{ K}$. Su enlace covalente favorece altas movilidades de los portadores de carga ($\rho \sim 8 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ y $S \sim 500 \mu\text{VK}^{-1}$ a RT).

Aleaciones Zinc antimonio (Zn_4Sb_3).

Existen tres fases de la aleación Zn_4Sb_3 : α , β y γ . Cada una de estas fases es estable a cierta temperatura siendo la α estable hasta 263 K , la fase β entre 263 K y 765 K y la fase γ por encima de 765 K . La fase β - Zn_4Sb_3 muestra unas características termoeléctricas adecuadas alcanzando una figura de mérito $ZT = 1.3$ a 670 K ^{24, 27} y conductividad tipo “p”, pero es altamente inestable descomponiéndose a 670 K en ZnSb y Zn .

Escuteruditas: CoSb_3 .

Las escuteruditas son materiales tipo jaula con huecos en los cuales se insertan átomos pesados que tienen la capacidad de dispersar los fonones de la red. A estos materiales se les define como “Phonon-Glass/ Electron Crystal compounds”, que significa que son materiales que tienen el comportamiento del vidrio amorfo para la conductividad térmica mientras que por su conductividad eléctrica se comportan como un material cristalino. Los materiales arquetípicos son el CoSb_3 y el IrSb_3 , siendo el primero ampliamente caracterizado. Este tipo de compuestos binarios disponen de unas excelentes propiedades de transporte eléctrico (debido a la baja diferencia de electronegatividad que muestran ambos átomos) i.e. $\rho \sim 1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ pero, sin

embargo, la figura de mérito se encuentra limitada por la alta conductividad térmica ($\kappa \sim 10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)²⁸ que poseen llevando a ZT bajos (~ 0.05). Para disminuir la conductividad térmica se introducen tierras raras que ocupan vacantes en la estructura de la escuterudita y actúan como centros de dispersión de fonones. Cuanto menor y más pesado sea el átomo introducido en la vacante mayor es la reducción de la conductividad térmica. Así, por ejemplo, se ha obtenido en esta línea el material termoeléctrico tipo “p” $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ cuya figura de mérito se estima en $ZT \sim 1.4$ a 1000 K²⁹. De las escuteruditas tipo “n” encontramos $\text{Yb}_{0.19}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ con figura de mérito $ZT \sim 1$ a 600 K³⁰ y $\text{Ba}_{0.3}\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{3.95}\text{Sb}_{12}$ con figura de mérito $ZT \sim 1.2$ a 800 K³¹.

Óxidos.

Los óxidos metálicos presentan mayores ventajas sobre los materiales clásicos como Bi_2Te_3 debido a su estabilidad química, menor coste y menor toxicidad. Pero usualmente presentan baja movilidad y densidad de portadores de carga por lo que no se han tenido en cuenta para la generación termoeléctrica hasta la aparición de óxidos basados en cobalto como son $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ o NaCo_2O_4 (tipo “p”). Estos óxidos presentan valores de resistividad bastante más bajos ($\rho(\text{Na}_x\text{Co}_{2-x}) = 5.2 \times 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}$; $\rho(\text{NaCo}_2\text{O}_4) = 2 \times 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}$) a altas temperaturas, con figuras de mérito de $ZT \sim 0.87$ a 1050 K para $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ y $ZT = 1.2$ a 800 K para $\text{Na}_x\text{Co}_{2-x}$ ³². En los últimos años ha crecido el interés en el ZnO, material tipo “n”, que presenta valores de figura de mérito $ZT \sim 0.65$ a 1247 K con doble dopaje de aluminio y galio³³.

Compuestos Half-Heusler.

Existe un grupo de materiales denominado aleaciones Half-Heusler que resultan adecuados para la generación termoeléctrica debido a su alto coeficiente de Seebeck ($S \sim 230 \text{ } \mu\text{VK}^{-1}$) y su resistividad moderada ($\rho \sim 1 \times 10^{-3} \text{ } \Omega\text{cm}$). Estos cristalizan con la estructura tipo MgAgAs (grupo espacial F43 m)²⁹. Actualmente la fase más estudiada es RNiSn donde $R = \text{Hf, Zr, Ti}$ debido a su estabilidad térmica a moderadas temperaturas (450-900 °C)³⁵. En esta fase encontramos materiales con sustitución de parte de (Zr, Hf) por Ti y dopados con Sb con figura de mérito $ZT \sim 1.5$ a 700 K³⁴.

Polímeros.

Los polímeros han sido los últimos en incorporarse a la lista de candidatos para compuestos termoeléctricos. Sin embargo, aunque presentan una extremadamente baja conductividad térmica ($< 1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) su figura de mérito es todavía baja debido a su alta resistividad ($\sim 10^{-1} \text{ } \Omega\text{cm}$) y bajo coeficiente de Seebeck ($\sim 30 \text{ } \mu\text{VK}^{-1}$). Entre algunas de las ventajas a destacar encontramos la facilidad del proceso de preparación en comparación con los materiales inorgánicos, su flexibilidad y el bajo coste¹⁴. Son materiales que trabajan en rangos de temperatura bajos cercanos a temperatura ambiente debido a su inestabilidad. Los polímeros que muestran mejores propiedades termoeléctricas son poliacetileno, polianilina (PANI), polycarbazoles, PEDOT¹⁴. Los valores de figura de mérito publicados se encuentran entre $ZT \sim 1 \times 10^{-2}$ y 1×10^{-4} a una temperatura ligeramente superior al ambiente.

4.3 Estrategias de optimización de la figura de mérito.

Como se ha comentado en la introducción de este apartado hay dos líneas de mejora de la figura de mérito: optimizar sus propiedades de transporte electrónico o el transporte de calor. Para ello, se describen brevemente, a continuación, algunos de los métodos que se utilizan.

Nano-estructuración.

Los materiales citados anteriormente se pueden nanoestructurar i.e. reducir su tamaño de cristalito y de partícula a niveles nanométricos mediante múltiples métodos tales como la molienda mecánica o la síntesis por Spark-Plasma (SPS). Como consecuencia aparecen nuevos fenómenos de dispersión de fonones en las fronteras de grano que disminuyen la conductividad térmica de red sin afectar de la misma forma a las propiedades de transporte del material.

Así es bastante común producir soluciones sólidas isomorfas de calcogenuros para la mejora de las figuras de mérito que presentan individualmente, como es el material tipo “p” $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75}$ que alcanza una figura de mérito $ZT \sim 2.38$ a 773 K³⁶. Otro ejemplo son las láminas delgadas formadas por $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ siendo las capas individuales menores de 10 Å de espesor, mediante un proceso de crecimiento a baja temperatura. Cada superred permite una movilidad de portadores de carga sobre el plano, mayor que en el caso de aleaciones. Esto se debe a la ausencia de dispersión debida a la aleación. Esta mejora de la movilidad de

portadores se da en unos casos en la dirección perpendicular al plano, donde la conductividad térmica de red disminuye generando una mejora sustancial de la figura de mérito hasta valores de $ZT = 2.38$ a 300 K.³⁷

En los materiales nanoestructurados basados en PbTe encontramos compuestos como $\text{Na}_{0.954}\text{Pb}_{20}\text{SbTe}_{22}$ con figura de mérito $ZT \sim 1.7$ a 650 K con conductividad tipo “p”³⁸.

Sustitución de elementos.

También la sustitución de átomos de un compuesto por otros más pesados lleva a una mejora de las propiedades termoeléctricas de los compuestos como sucede en el caso de los compuestos Mg_2Si mediante la sustitución del silicio por elementos más pesados como el germanio o el bismuto. Así, $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{Bi}_{0.02}$ presenta una conductividad n con valores de figura de mérito $ZT \sim 1$ a 800 K.³⁹

Dopaje.

Además de optimizar la figura de mérito mediante el dopaje del compuesto tal como se menciona en el apartado anterior, ciertos dopajes consiguen introducir una banda de energía que se ancla cerca de la energía de Fermi lo que aumenta drásticamente el valor del coeficiente Seebeck i.e. estados resonantes. Por ejemplo, el tántalo se ha usado como dopante del PbTe⁴⁰ doblando la figura de mérito (ZT) a 700 K. Otro camino es el diseño de sistemas que presenten degeneración en las bandas de valencia o de conducción lo que lleva a un incremento del coeficiente Seebeck.

Efectos de dimensionalidad en la figura de mérito.

Los efectos de dimensionalidad sobre la figura de mérito de un material fueron descritos por Hicks⁴¹. La densidad de estados (DOS) del compuesto varía drásticamente al reducir las dimensiones del sistema volviéndose mucho más abrupta al pasar de compuestos tridimensionales a unidimensionales (Fig.4-2) lo que puede llevar a un aumento del coeficiente Seebeck si la energía de Fermi del compuesto se sitúa adecuadamente.

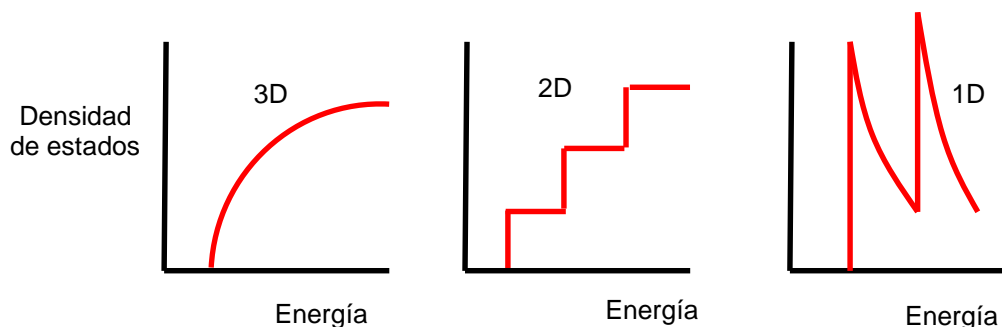


Fig. 4-2. Variación de la forma de la curva de densidad de estados con las dimensiones del sistema.

Así, se han predicho valores de ZT pueden llegar a ~ 20 ⁴². Sin embargo, esos valores aún no han sido obtenidos experimentalmente.

La tabla 4-1 muestra un resumen de las figuras de mérito de varios materiales termoeléctricos

Autor	Año	Material	ZT	T (K)
Wright et al. ⁴³	1958	BiSbTe ₃ (p)	0.75	300
Nikitin et al. ²⁶	1962	Mg ₂ Si (n)	1.3	1000
Wölffing et al. ⁴⁴	2000	Tl ₉ BiTe ₆ (p)	1.2	500
D.M. Rowe et al. ⁴⁵	1995	SiGe	0.7	900
Caillat et al. ²⁸	1996	CoSb ₃ (p)	0.98	300
Caillat et al. ²⁸	1996	CoSb ₃ (n)	1.59	300
Sales et al. ²⁹	1996	LaFe ₃ CoSb ₁₂ (p)	1.4	1000
Caillat et al. ²⁷	1997	Zn ₄ Sb ₃ (p)	1.3	670
Wölffing et al. ⁴⁴	2000	Tl ₉ BiTe ₆ (p)	1.2	500
Fujita et al. ³²	2001	Na _x CoO _{2-δ} (p)	1.2	800
Venkatasubramanian et al. ³⁷	2001	Bi ₂ Te ₃ /Sb ₂ Te ₃ (p)	2.38	300
Yan et al. ⁴⁶	2001	Polianilina (PANI)	0.01	350
Nolas et al. ³⁰	2000	Yb _{0.19} Co ₄ Sb ₁₂ (n)	1	600
Dyck et al. ³¹	2002	Ba _{0.3} Ni _{0.05} Co _{3.95} Sb ₁₂ (n)	1.2	800
Park et al. ⁴⁷	2002	Bi _{0.5} Sb _{1.5} Te ₃ (p)	1.93	693
Sakurada et al. ³⁴	2005	(Zr _{0.5} Hf _{0.5}) _{0.5} Ti _{0.5} NiSn _{0.998} Sb _{0.002} (n)	1.5	700
Harman et al. ¹²	2005	PbSe _{0.98} Te _{0.02} :Na/PbTe (p)	3	550
Poudeu et al. ³⁸	2006	Na _{0.95} Pb ₂₀ SbTe ₂₂ (p)	1.7	650
X.W. Wang et al. ⁴⁸	2008	SiGe (n)	1.3	
H. Wang et al. ²⁴	2008	AgSbTe ₂ (p)	1.59	673
Pei et al. ⁴⁹	2012	PbTe:Na (p)	1.4	700
Tan et al. ⁵⁰	2014	Bi ₂ Se _{0.5} Te _{2.5} (n)	1.28	300
Basu et al. ⁵¹	2014	Si ₈₀ Ge ₂₀ (n)	1.84	1073
Zhao et al. ²⁵	2014	SnSe (p)	2.6	900

Tabla 4-1. Figuras de mérito de diferentes materiales termoeléctricos desarrollados.

Como se observa en la figura 4-3, el desarrollo de materiales termoeléctricos a lo largo de los años ha tenido un crecimiento bastante irregular observándose que existen puntos de inflexión en el tiempo, con un inicio en los años 40 (materiales termoeléctricos con ZT significativa, ZnSb), para posteriormente ir aumentando el valor de ZT con la aparición, en primer lugar, del PbTe y en los años 60, del Bi₂Te₃ cuando se alcanzan valores cercanos a $ZT \sim 1$ ^{52,53}. Posteriormente, se observa a partir del año 1997 un aumento hasta $ZT = 1.5$ con la aparición de las escuteruditas.

Pero el salto mayor ocurre con el desarrollo de las superredes y los pozos cuánticos que han generado los mayores valores de ZT a lo largo de la historia. En la figura 4-3 se superpone lo resumido en el presente documento hasta el año 2010, y se integran los materiales desarrollados para los diferentes rangos de temperaturas. Se observa que no ha existido una mejora del valor absoluto pero si un desarrollo de diferentes materiales con ZT entre 1 y 2 en todos los rangos existentes.

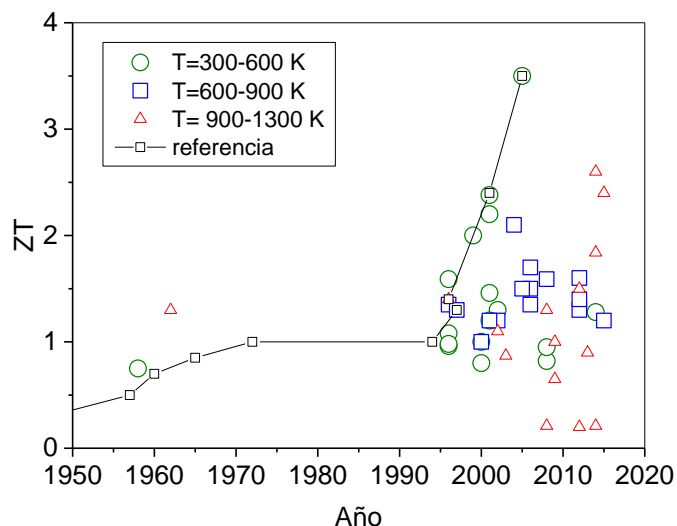


Fig. 4-3. Evolución de la Figura de mérito en el tiempo. Fuente Zheng et al.⁵³ y elaboración propia.

En la figura 4-4 se muestran los valores de ZT de los diferentes materiales en un rango de temperatura desde 200 K hasta 1300 K. Se observa que, actualmente, se dispone de compuestos con valores medios de $ZT \sim 1.5$ en casi todos los rangos de temperatura existentes.

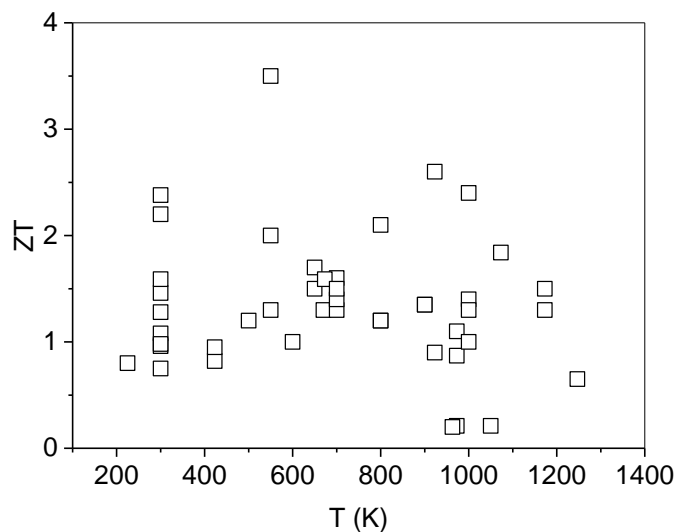


Fig. 4-4. Figura de mérito máxima de materiales termoelectricos a diferentes temperaturas.

5 LA SOSTENIBILIDAD EN LOS MATERIALES TERMOELÉCTRICOS: COSTES, DISPONIBILIDAD Y TOXICIDAD.

El panorama energético descrito en el primer apartado obliga a que los compuestos termoeléctricos, además de tener una elevada figura de mérito, deban ser sostenibles, desde un punto de vista tanto económico como medioambiental, por lo que es necesario que sean de bajo coste, fácilmente disponibles y no tóxicos.

En cuanto al coste, es obvio que la fabricación de los diferentes materiales termoeléctricos, tiene unos costes que dependerán del precio de los elementos que lo forman, el coste de manufactura del material, los diversos costes de logística y los de implantación de los módulos termoeléctricos que lo contienen. En este trabajo solamente se analizará el coste de los elementos que lo forman, debido a que la manufactura e implantación dependen de un amplio abanico de circunstancias que quedan fuera del objetivo de este trabajo. En todos los casos la pureza máxima de esos elementos es de 97.5%.

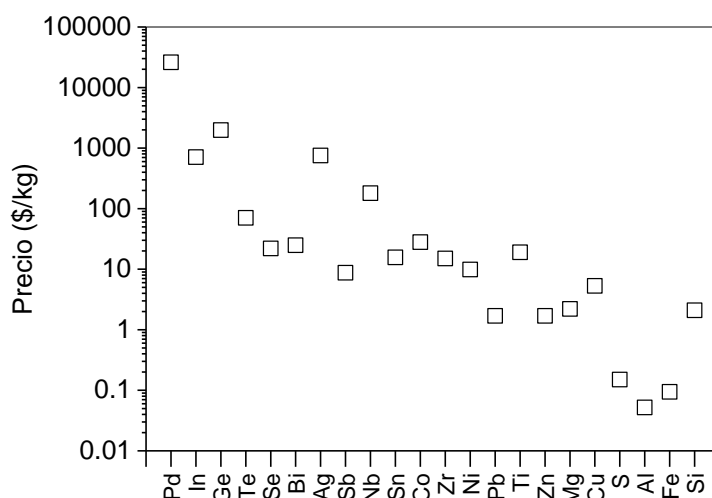


Fig. 5-1. Coste por kg de elemento. (Mercado de commodities de Londres, Septiembre de 2015).

Así, se relacionan los costes de los materiales termoeléctricos únicamente en función de los costes de elementos extraídos y dispuestos en mercado, sin tener en cuenta purificación ni síntesis de materiales. El rango de costes oscila entre 0.1\$/kg hasta 26000 \$/kg. Mientras los elementos más baratos son el aluminio, hierro y azufre, elementos usuales en la fabricación de materiales termoeléctricos como son el telurio o el germanio presentan costes cuatro órdenes de magnitud superiores

Sin embargo, es necesario tener en cuenta también las eficiencias que muestran los principales compuestos para seleccionar un material óptimo. En la definición de un parámetro que pueda tener esta función, se observa en un estudio la relación entre la eficiencia del material y el coste bruto del mismo, (cociente de ZT entre el coste en \$/mol)⁵⁴. En la figura 5-2 se muestran las eficiencias (obtenidas considerando una diferencia de temperaturas de 300°C y el foco frío a temperatura ambiente) de los principales compuestos termoeléctricos.

En la figura se aprecia que apenas hay influencia del precio en la eficiencia de los grandes grupos de compuestos termoeléctricos (exceptuando el caso del Zn_4Sb_3) sugiriendo que el precio no varía sustancialmente con la eficiencia del material. Por lo tanto, se debe resaltar que quizás se necesita una variable más adecuada para realizar una comparación más efectiva. Una de las posibles alternativas es la relación entre precio de material por unidad de masa y la potencia generada. Esta magnitud nos daría el precio para generar 1 W en un módulo que es la magnitud usada en diferentes métodos de conversión de energía. Sin embargo, su cálculo va más allá del objetivo de este trabajo.

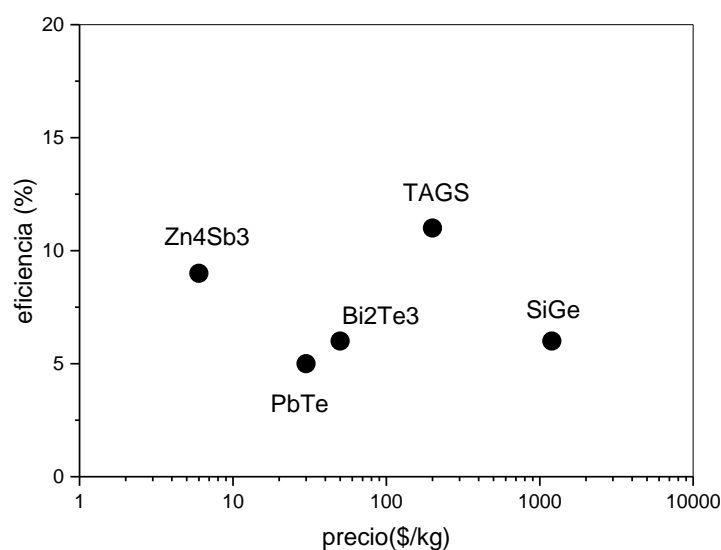


Fig. 5-2. Influencia del precio en la eficiencia del material termoeléctrico.

Además del coste, el elemento que forma el compuesto termoeléctrico debe poder ser producido en un periodo de tiempo extenso, basándose en las reservas del material disponibles (cantidad de material extraíble, diferente a recurso disponible que abarca todo el material existente en la corteza terrestre) y sostenible i.e. no experimente una grave degradación a lo largo del tiempo que le imposibilite realizar su función encomendada.

Respecto a la disponibilidad de materiales, en la figura 5-3 se muestra los datos existentes en US Geological Survey de 2015 ⁵⁵ respecto a producción y a reservas existentes de los elementos constituyentes de los materiales termoeléctricos descritos anteriormente. Existen elementos no incluidos en esta figura tales como el oxígeno, sodio, calcio ya que son muy abundantes por la existencia en la naturaleza en muchas formas y por lo tanto no se tratan de elementos limitantes para el desarrollo de materiales.

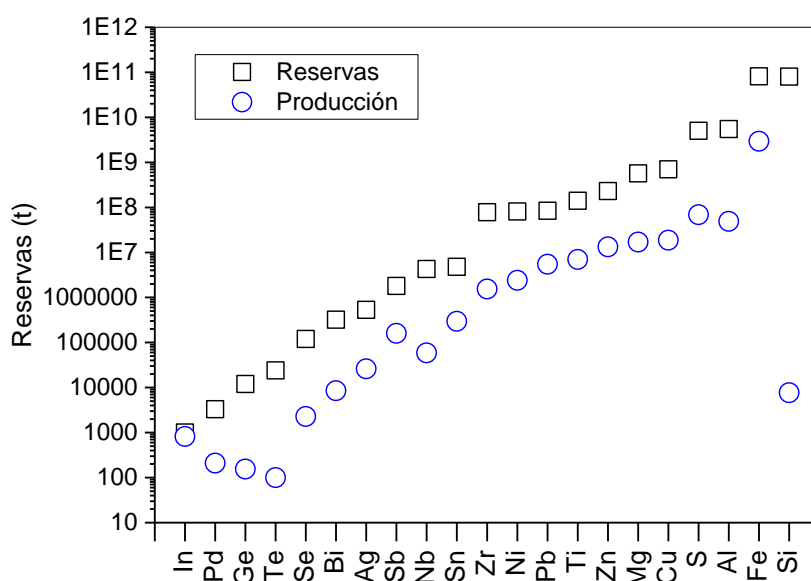


Fig. 5-3. Abundancia de los diferentes elementos. Fuente USGS 2015 ⁵⁵.Elaboración propia.

Se observa, de nuevo, que hay elementos tradicionalmente utilizados en compuestos termoeléctricos de los que se dispone de reservas inferiores a la mayoría, tales como son el germanio, telurio, selenio y el bismuto, mientras que elementos como el silicio, azufre y hierro son los más abundantes. Se destaca finalmente, que a pesar de la abundancia expuesta de materiales se debe tener en cuenta el uso de cada uno de ellos no solo como material termoeléctrico sino como material destinado a otros usos que pueden tener cierta demanda. Así observamos en los materiales termoeléctricos clásicos el Bi_2Te_3 , donde el bismuto es un elemento actualmente dirigido a la sustitución del Plomo para disminuir toxicidad (como ejemplo en los perdigones de caza para disminuir la contaminación en los suelos), y el telurio forma parte de un componente de las células fotovoltaicas de lámina delgada (CdTe) de gran implantación actualmente, por lo que su utilización en termoelectricidad se preverá en un futuro como marginal.

Un último punto que merece atención es la toxicidad de varios compuestos termoeléctricos. En la tabla inferior se muestran los principales compuestos termoeléctricos según su grado de toxicidad. La escala de toxicidad elegida es la escala descrita (TLV) por Yadav et al.⁵⁴ que clasifica el grado de toxicidad en humanos (dosis letal para un humano de 70 kg de masa) en un rango de 6 (no tóxico) a 1 (super tóxico).

Compuesto	Rango	Toxicidad
BiSb	3	Muy tóxico (en base Sb)
Bi_2Te_3	4	Prácticamente no tóxico
PbTe	3	Muy tóxico
SiGe	-	No evaluada
Zn_4Sb_3	-	No evaluada

Tabla 5-1. Valores de toxicidad (índice TLV) de algunos compuestos^{56, 57}.

En la tabla 5-1, se observa que compuestos como el PbTe o el BiSb pueden considerarse demasiado tóxicos y podrían descartarse como compuestos termoeléctricos. Sin embargo, la tabla solamente muestra la toxicidad del compuesto y no la de los elementos que lo forman. Por ejemplo, el Bi_2Te_3 es un compuesto prácticamente no tóxico, pero uno de los elementos que lo forman es altamente tóxico, el telurio. Esta consideración ocurre de la misma forma con materiales como el Zn_4Sb_3 donde se comenta la no toxicidad del compuesto debido a su alta estabilidad pero existe un aviso en la comunidad científica debida a la formación del material mediante antimonio. El SiGe no aparece como elemento tóxico o no tóxico pero, sin embargo, se reporta moderada toxicidad de los elementos que lo forman. En la figura 5-4 se muestra el grado de toxicidad de diferentes elementos que se usan para fabricar compuestos termoeléctricos y se observa claramente que elementos como el plomo, telurio y antimonio están dentro de los elementos que no es recomendable utilizar, siendo el silicio y el bismuto medianamente tóxicos.

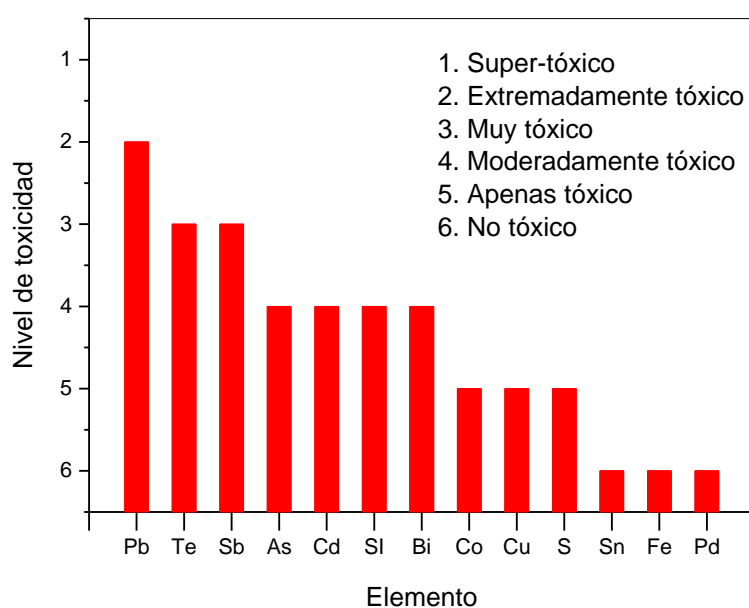


Fig. 5-4. Valores de toxicidad de elementos en una escala 1 a 6 ^{56, 57}.

En resumen, como se observa en la tabla 5-2 los compuestos actualmente utilizados como materiales termoeléctricos muestran en su mayoría algún tipo de incompatibilidad, lo que hace necesario la búsqueda de nuevos materiales que minimicen esos inconvenientes.

Compuesto	Eficiencia	Coste	Disponibilidad	Toxicidad
BiSb	+	-	=	-
Bi ₂ Te ₃	+	-	=	-
PbTe	+	-	=	-
SiGe	+	-	=	=
Zn ₃ Sb ₄	+	+	=	-
Óxidos	-	+	+	+
Polímeros	-	+	+	+

Tabla 5-2. Pros y contras de los principales grupos de compuestos termoeléctricos. (+) Pros, (-) Contras, (=) Neutro.

6 LOS SULFUROS DE METALES COMO MATERIALES TERMOELÉCTRICOS. OBJETIVO DE LA TESIS.

Dentro del panorama de los compuestos termoeléctricos descritos en el apartado anterior, los sulfuros forman un prometedor grupo debido a que, en términos generales, son muy abundantes y presentan un bajo coste y baja toxicidad gracias a la presencia del elemento azufre en los mismos. Además, la mayoría presentan diagramas de fases muy ricos con compuestos que tienen un amplio rango estequiométrico, estables en un rango moderado de temperaturas y que pueden admitir fácilmente elementos dopantes para conseguir una conductividad eléctrica por huecos o por electrones. Por otra parte, pueden ser sintetizados mediante una gran variedad de métodos, desde métodos químicos (formación a partir de soluciones químicas) hasta métodos físicos como pueden ser reacciones sólido-gas (siendo el gas S_2 o H_2S), molienda mecánica o síntesis por spark-plasma lo que permite obtener una amplia variedad de sulfuros tanto en volumen, película delgada o con diferentes nano-morfologías. Como consecuencia, aunque ya investigados desde el siglo pasado como materiales semiconductores (para usarse en aplicaciones como materiales activos de células solares o transistores, electrodos para la fotodisociación de agua, etc.) surgen de nuevo como materiales prometedores en el campo termoeléctrico desde principio de este siglo.

La pirita o el disulfuro de hierro (FeS_2) se puede considerar como un ejemplo arquetípico de sulfuro que revela la crucial importancia de la abundancia y del coste de un compuesto frente a su eficiencia a la hora de su posible implementación a media o gran escala en una determinada aplicación. Desde hace más de 40 años, es un compuesto que mantiene un interés en la comunidad científica para su aplicación en la industria fotovoltaica (aunque recientemente también hay un renovado interés como compuesto para fotogeneración de hidrógeno⁵⁸), debido a su bajo coste y simplicidad de síntesis (tanto en volumen como en película delgada)⁵⁹, proponiéndose en los últimos años como el material que permite mayores posibilidades de expansión de la tecnología fotovoltaica a gran escala⁶⁰ a pesar de que su eficiencia es bastante menor que la mostrada por otros compuestos como el silicio o el sulfuro de cadmio. En la figura 6-1 se observa cómo el FeS_2 aparece en el cuadrante superior derecho indicando que es el material que presenta la mejor relación entre coste y producción anual eléctrica, trasladando la gran importancia de la abundancia frente al rendimiento a la hora de utilizarlo más o menos masivamente y que se puede extender a un gran número de sulfuros

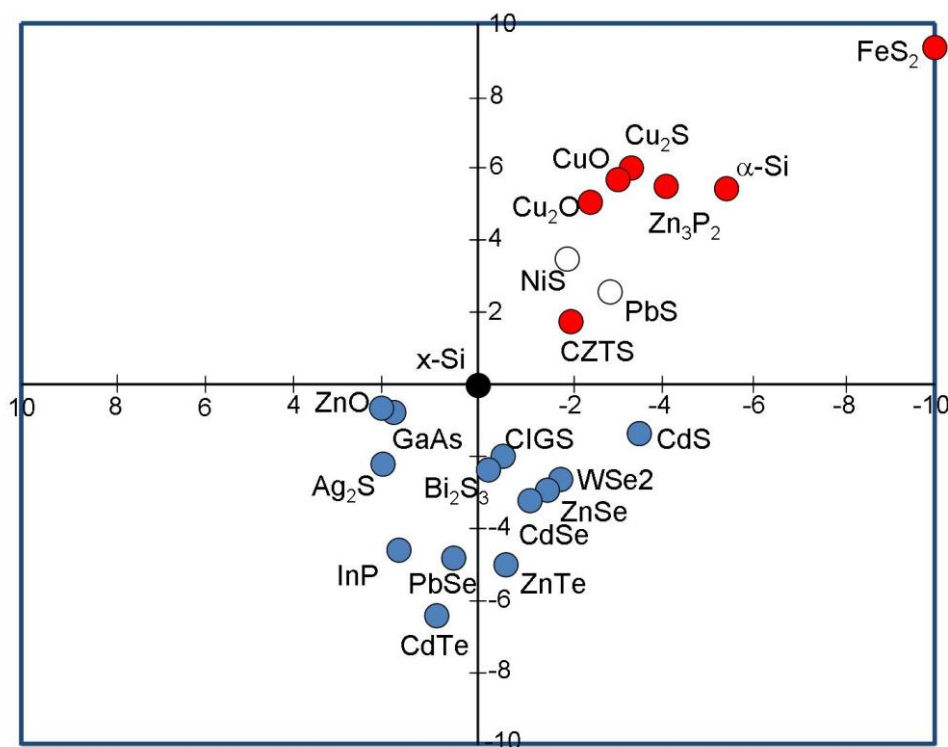


Fig. 6-1. Índice de potencial eléctrico anual vs índice de coste de extracción⁶⁰. Los valores se presentan normalizados a los obtenidos en silicio (x-Si).

En el caso de la fenomenología termoeléctrica, ya los trabajos originales de T.J. Seebeck en el siglo XIX o los realizados por M. Telkes en los años 50 muestran medidas de propiedades termoeléctricas (principalmente resistividad y coeficiente Seebeck) de varios sulfuros en forma de mineral. Así, en uno de los trabajos realizados por Telkes ⁶, aparecen medidas de coeficientes de Seebeck y resistividades de varios minerales con interesantes propiedades termoeléctricas tal como la calcocita (Cu_2S) ($S \sim 54$ a $327 \mu\text{VK}^{-1}$), la galena (PbS) ($S \sim -290 \mu\text{VK}^{-1}$ y entre 150 y $340 \mu\text{VK}^{-1}$ con conductividades tipo “n” y “p”, respectivamente), la calcopirita (CuFeS_2) ($S \sim -280$ a $-425 \mu\text{VK}^{-1}$) y FeS_2 en forma de pirita ($S = -344$ a $524 \mu\text{VK}^{-1}$) y en forma de marcasita ($S \sim 280 \mu\text{VK}^{-1}$). Como consecuencia, la calcocita tiene un factor de potencia cercano a $\sim 1.2 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$, valores similares a los presentados por la galena (PbS) ⁶.

La propia pirita, (sintetizada principalmente en volumen), se ha investigado como material termoeléctrico. Tiene valores del coeficiente Seebeck relativamente elevados ($S \sim 300 \mu\text{VK}^{-1}$ a 300 K) pero una moderada conductividad térmica ($26 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a RT y $5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 270°C) y resistividad (10^{-1} - $10^1 \Omega\text{cm}$) lo que lleva a valores modestos de la figura de mérito i.e. desde $ZT \sim 0.004$ a temperatura ambiente hasta $ZT \sim 0.07$ a 543 K ⁶¹. Sin embargo, recientes cálculos ab-initio indican que el valor de la figura de mérito del FeS_2 puede llegar a $ZT \sim 0.32$ a 700 K mediante dopaje tipo “p” ⁶². Con estos valores se podría obtener una eficiencia del 4% (obtenida considerando una diferencia de temperaturas de 300°C y el foco frío a temperatura ambiente) que es cercana al $\sim 6\%$ que muestra el Bi_2Te_3 . Sin embargo, considerando que el coste de la pirita extraída (~ 1 $\$/\text{kg}$) es muy inferior al de Bi_2Te_3 (50 $\$/\text{kg}$), junto con su baja toxicidad ha llevado a un renovado interés por mejorar sus propiedades termoeléctricas por medio de diferentes vías i.e. nanoestructuración, efectos de dimensionalidad, dopaje. Así por ejemplo, recientemente se ha duplicado su factor de potencia mediante el dopaje con metales como cobalto ⁶³.

Además de la “clásica” pirita, muchos sulfuros de metales han surgido recientemente como prometedores materiales termoeléctricos. Por ejemplo, el Cu_{2-x}S presenta valores de la figura de mérito muy elevados i.e. ~ 1.4 para el $\text{Cu}_{1.98}\text{S}$ y ~ 1.7 $\text{Cu}_{1.97}\text{S}$ a una temperatura de 1000 K debido básicamente a su extremadamente baja conductividad térmica ($\kappa \sim 0.6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ⁶⁴) inducida por su particular estructura nanoporosa. En la misma línea se encuentran los compuestos ortorrómbicos de los grupos IV-VI como son el GeS y el SnS . Así, cálculos de primeros principios predicen valores del coeficiente Seebeck para el SnS de $\sim 668 \mu\text{VK}^{-1}$ a 650 K y valores de conductividad térmica muy bajos ($\kappa \sim 0.1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) llevando a valores de figura de mérito de $ZT \sim 1$ hasta los 700 K . Los pocos trabajos experimentales realizados hasta la fecha confirman las expectativas teóricas mostrando que el SnS , dopado con Ag exhibe valores de figura de mérito de ~ 0.6 a 873 K en policristal ⁶⁵. El compuesto GeS se ha observado que dispone de unas propiedades termoeléctricas ligeramente inferiores al SnS . ¹¹

Es remarcable que, desde hace unos años hay un creciente interés en sulfuros que presenten una estructura en capas. Esta estructura lleva consigo beneficios desde el punto de vista termoeléctrico. Por ejemplo, los compuestos presentan normalmente una baja conductividad térmica ($<10 \text{ W/Km}$), permiten la fácil intercalación de átomos entre la capas y muestran una anisotropía en diferentes propiedades tales como la conductividad térmica o propiedades ópticas. Como consecuencia, estos compuestos presentan “a priori” buenas perspectivas para su uso como compuestos termoeléctricos. Los más conocidos son los que pertenecen a la familia de los disulfuros, como son el MoS_2 , WS_2 y el TaS_2 ⁶⁶ aunque el compuesto referencia es el disulfuro de titanio (TiS_2). Este sulfuro presenta un $S \sim -170 \mu\text{VK}^{-1}$ y un valor de la resistividad de $\sim 1.8 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ a 300 K ⁶⁷. Al tener valores de conductividad térmica de $\sim 6.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, el TiS_2 muestra una figura de mérito de $ZT \sim 0.16$ a 300 K ⁶⁸, lo que lo convierte en un compuesto de bastante interés para aplicaciones termoeléctricas. En esta línea, recientemente la atención se ha dirigido a una nueva familia de sulfuros con estructura en capas, los trisulfuros de metales (MS_3 , $\text{M}=\text{Ti}$, Zr , Hf , Nb , W). Trabajos de hace más de 30 años han mostrado que presentan, en general, elevados valores del coeficiente Seebeck (500 - $800 \mu\text{VK}^{-1}$) aunque también valores de resistividad moderadamente elevados (1 - $100 \Omega\text{cm}$). El más investigado es el trisulfuro de titanio TiS_3 en volumen que presenta $S \sim -625 \mu\text{VK}^{-1}$ y $\rho \sim 1.64 \Omega\text{cm}$ a 523 K , con el que se han realizado soluciones solidas con Niobio en proporción $x=0.1$ que permite obtener un $S \sim -340 \mu\text{VK}^{-1}$ y $\rho \sim 1.8 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$ a 523 K ⁶⁹.

No obstante, a pesar de los ejemplos citados anteriormente, los sulfuros presentan unas figuras de mérito inferiores a los seleniuros y telururos debido que la masa del átomo de azufre es menor que la del selenio y el telurio. Como consecuencia, en general, presentan menores

conductividades térmicas. Esto lleva a buscar nuevos compuestos y nuevas fases en los sistemas metal-azufre conocidos que permitan superar este inconveniente. En este contexto, la preparación de esos compuestos en película delgada aporta una serie de ventajas que pueden ayudar a alcanzar el objetivo anterior. En primer lugar, se pueden utilizar técnicas de preparación relativamente sencillas con un control preciso sobre la morfología, composición y estructura de los compuestos. Como consecuencia, es un marco idóneo para investigar los fundamentos físicos-químicos de la influencia de diferentes parámetros como el tamaño de cristalito, composición, densidad de defectos, dimensionalidad, que determinan los valores de la resistividad eléctrica, coeficiente Seebeck y conductividad térmica del compuesto. En segundo lugar, la preparación en película delgada disminuye los tiempos de formación del sulfuro lo que permite optimizar los procesos de síntesis así como conocer en profundidad los mecanismos de formación involucrados pudiendo revelar la existencia de fases intermedias que tengan interés termoeléctrico. Finalmente, no hay que olvidar que la síntesis en película delgada abre también la posibilidad a nuevas y atractivas aplicaciones termoeléctricas que necesitan menos masa de material y que van desde microgeneradores y sensores hasta aplicaciones que requieran grandes superficies como recubrimientos de edificios, etc.

Por lo tanto, el objetivo principal de esta Tesis Doctoral ha sido investigar la viabilidad de diferentes sulfuros metálicos en película delgada para aplicaciones termoeléctricas y la determinación de sus mecanismos de formación tanto de un punto de vista termodinámico como cinético. Para ello se ha diseñado, construido y calibrado un sistema que nos permite obtener las propiedades de transporte bajo diferentes condiciones de temperatura y presión de azufre. Este sistema también permite extraer información sobre el proceso de formación del sulfuro así como de las propiedades termoeléctricas de las diferentes fases por las que transcurre durante su síntesis. En concreto, para mostrar la bondad del sistema, se ha investigado el sistema paladio-azufre determinándose las condiciones de presión de azufre y temperatura a la cual aparecen diferentes fases y sus propiedades termoeléctricas. Los sulfuros formados también han sido caracterizados “ex situ” por un amplio abanico de técnicas. En segundo lugar, se han investigado las propiedades termoeléctricas del trisulfuro de titanio (TiS_3). Es un sulfuro bidimensional que presenta una morfología en forma nanocintas que recientemente lo ha convertido en muy atractivo para múltiples aplicaciones. Se ha determinado su mecanismo de formación y su estabilidad térmica. Al igual que en el caso anterior, las películas sintetizadas han sido caracterizadas con un gran número de técnicas experimentales. Finalmente, se ha construido un módulo termoeléctrico basado en sulfuro de hierro (volumen), con la intención de mostrar la importancia que tiene el proceso de diseño y construcción en la generación termoeléctrica.

7 REFERENCIAS.

1. <http://www.eia.gov/beta/international/>.
2. Capros, P. EU energy, Transport and GHG Emissions. Trends to 2050. Reference scenario 2013. (2013).
3. Kawamoto, H. RTrends in High Efficiency Thermoelectric Conversion Materials for Waster Heat Recovery. Science and Technology Quaterly Review No.30, (2009).
4. Seebeck, T. Abhandlungen der Preussischen Akad. Wissenschaften 265, (1822).
5. Ares, J. R. et al. Termoelectricidad: Orígenes, fenomenología y materiales alternativos. Revista Española de Física 26, 36–43 (2012).
6. Telkes, M. Thermoelectric Power and Electrical Resistivity of Minerals. Am. Miner. 35, 536–555 (1950).
7. Ashcroft, N. W. Solid State Physics. (Bertrams, 2003).
8. Goldsmid, H. J. Bismuth Telluride and Its Alloys as Materials for Thermoelectric Generation. Materials 7, 2577–2592 (2014).
9. Altenkrich, E. Physikalische Zeitschrift 10, 560–580 (1909).
10. Wood, C. Materials for thermoelectric energy conversion. Reports on Progress in Physics 51, 459–539 (1988).
11. Ding, G., Gao, G. & Yao, K. High-efficient thermoelectric materials: The case of orthorhombic IV-VI compounds. Sci Rep 5, 9567 (2015).
12. Harman, T. C., Walsh, M. P., Laforge, B. E. & Turner, G. W. Nanostructured thermoelectric materials. Journal of Elec Materi 34, L19–L22 (2005).
13. Vining, C. B. An inconvenient truth about thermoelectrics. Nat. Mater. 8, 83–85 (2009).
14. Martin-Gonzalez, M., Caballero-Calero, O. & Diaz-Chao, P. Nanoengineering thermoelectrics for 21st century: Energy harvesting and other trends in the field. Renew. Sust. Energ. Rev. 24, 288–305 (2013).
15. He, W. et al. Recent development and application of thermoelectric generator and cooler. Applied Energy 143, 1–25 (2015).
16. Crabtree, G. W. & Lewis, N. S. Solar energy conversion. Physics Today 60, 37–42 (2007).
17. Knox, A. R., Buckle, J., Siviter, J., Montecucco, A. & Mcculloch, E. Megawatt-Scale Application of Thermoelectric Devices in Thermal Power Plants. J. Electron. Mater. 42, 1807–1813 (2013).
18. Tritt, T. M. Holey and Unholey Semiconductors. Science 283, 804–805 (1999).
19. Ibrahim, A. M. & Thompson, D. A. Thermoelectric properties of BiSb alloys. Materials Chemistry and Physics 12, 29–36 (1985).
20. Wolfe, R. & Smith, G. E. Effects of a magnetic field on the thermoelectric properties of a bismuth-antimony alloy. Applied Physics Letters 1, 5–7 (1962).
21. Ioffe, A. F. Semiconductor thermoelements and Thermoelectric cooling. (Infosearch Limited London, 1957).
22. Johnson, G. W. The Seebeck Coefficient and Electrical Resistivity of n-type PbTe between 20°C and 550°C. Journal of Electronics and Control 16, 497–507 (1964).
23. Rowe, D. M. Thermoelectric power generation. Proceedings of the Institution of Electrical Engineers 125, 1113–1136 (1978).
24. Wang, H., Li, J.-F., Zou, M. & Sui, T. Synthesis and transport property of AgSbTe₂ as a promising thermoelectric compound. Applied Physics Letters 93, 202106 (2008).
25. Zhao, L.-D. et al. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. Nature 508, 373–+ (2014).

26. Nikitin, E., Bazanov, V. & Tarasov, V. Thermoelectric Properties of Solid Solutions $\text{Mg}_2\text{Si-Mg}_2\text{Sn}$. *Soviet Physics-Solid State* 3, 2648–2651 (1962).
27. Caillat, T., Fleurial, J. P. & Borshchevsky, A. Preparation and thermoelectric properties of semiconducting Zn_4Sb_3 . *J. Phys. Chem. Solids* 58, 1119–1125 (1997).
28. Caillat, T., Fleurial, J. P. & Borshchevsky, A. Skutterudites for thermoelectric applications. (*I E E E*, 1996).
29. Sales, B., Mandrus, D. & Williams, R. Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials. *Science* 272, 1325–1328 (1996).
30. Nolas, G. S., Kaeser, M., Littleton, R. T. & Tritt, T. M. High figure of merit in partially filled ytterbium skutterudite materials. *Appl. Phys. Lett.* 77, 1855–1857 (2000).
31. Dyck, J. S. et al. Thermoelectric properties of the n-type filled skutterudite $\text{Ba}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ doped with Ni. *J. Appl. Phys.* 91, 3698–3705 (2002).
32. Fujita, K., Mochida, T. & Nakamura, K. High-Temperature Thermoelectric Properties of $\text{Na}_x\text{CoO}_2\cdot\delta$ Single Crystals. *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, 4644 (2001).
33. Ohtaki, M., Araki, K. & Yamamoto, K. High Thermoelectric Performance of Dually Doped ZnO Ceramics. *Journal of Elec Materi* 38, 1234–1238 (2009).
34. Sakurada, S. & Shutoh, N. Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of (Zr,Hf)NiSn half-Heusler compounds. *Applied Physics Letters* 86, 082105 (2005).
35. Chen, L. et al. Uncovering high thermoelectric figure of merit in (Hf,Zr)NiSn half-Heusler alloys. *Appl. Phys. Lett.* 107, 041902 (2015).
36. Kim, T.-S., Kim, I.-S., Kim, T.-K., Hong, S.-J. & Chun, B.-S. Thermoelectric properties of p-type 25% Bi_2Te_3 +75% Sb_2Te_3 alloys manufactured by rapid solidification and hot pressing. *Materials Science and Engineering: B* 90, 42–46 (2002).
37. Venkatasubramanian, R., Siivola, E., Colpitts, T. & O'Quinn, B. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature* 413, 597–602 (2001).
38. Poudeu, P. F. P. et al. High Thermoelectric Figure of Merit and Nanostructuring in Bulk p-type $\text{Na}_{1-x}\text{PbmSbyTe}_{m+2}$. *Angewandte Chemie International Edition* 45, 3835–3839 (2006).
39. Mars, K., Ihou-Mouko, H., Pont, G., Tobola, J. & Scherrer, H. Thermoelectric Properties and Electronic Structure of Bi- and Ag-Doped $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Gex}$ Compounds. *J. Electron. Mater.* 38, 1360–1364 (2009).
40. Heremans, J. P. et al. Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States. *Science* 321, 554–557 (2008).
41. Hicks, L. D. & Dresselhaus, M. S. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Phys. Rev. B* 47, 12727–12731 (1993).
42. Goldsmid, H. J. Solid-state and vacuum thermoelements. in *Thermoelectrics, 2003 Twenty-Second International Conference on - ICT* 433–438 (2003). doi:10.1109/ICT.2003.1287541
43. Wright, D. Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride and Its Alloys. *Nature* 181, 834–834 (1958).
44. Wölfling, B., Kloc, C., Teubner, J. & Bucher, E. High Performance Thermoelectric Ti_9BiTe_6 with an Extremely Low Thermal Conductivity. *Phys. Rev. Lett.* 86, 4350–4353 (2001).
45. Rowe, D. M. *CRC Handbook of Thermoelectrics*. CRC Press (1995). at <<https://www.crcpress.com/CRC-Handbook-of-Thermoelectrics/Rowe/9780849301469>>
46. Yan, H., Ohta, T. & Toshima, N. Stretched polyaniline films doped by ((+/-))-10-camphorsulfonic acid: Anisotropy and improvement of thermoelectric properties. *Macromol. Mater. Eng.* 286, 139–142 (2001).
47. Park, K., Seo, J. H., Cho, D. C., Choi, B. H. & Lee, C. H. Thermoelectric properties of p-type Te doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ fabricated by powder extrusion. *Materials Science and Engineering: B* 88, 103–106 (2002).

48. Wang, X. W. et al. Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy. *Appl. Phys. Lett.* 93, 193121 (2008).
49. Pei, Y., Wang, H., Gibbs, Z. M., LaLonde, A. D. & Snyder, G. J. Thermopower enhancement in $\text{Pb}_{1-x}\text{MnxTe}$ alloys and its effect on thermoelectric efficiency. *NPG Asia Mater* 4, e28 (2012).
50. Tan, M., Hao, Y. & Wang, G. Improvement of thermoelectric properties induced by uniquely ordered lattice field in $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{2.5}$ pillar array. *Journal of Solid State Chemistry* 215, 219–224 (2014).
51. Basu, R. et al. Improved thermoelectric performance of hot pressed nanostructured n-type SiGe bulk alloys. *J. Mater. Chem. A* 2, 6922–6930 (2014).
52. Lewis, N. S. & Crabtree, G. Basic Research Needs for Solar Energy Utilization: report of the Basic Energy Sciences Workshop on Solar Energy Utilization, April 18–21, 2005. (US Department of Energy, Office of Basic Energy Science, 2005). at <<http://resolver.caltech.edu/CaltechAUTHORS:LEWsolarenergyp05>>
53. Zheng, J.-C. Recent advances on thermoelectric materials. *Frontiers of Physics in China* 3, 269–279 (2008).
54. Yadav, G. G., Susoreny, J. A., Zhang, G., Yang, H. & Wu, Y. Nanostructure-based thermoelectric conversion: an insight into the feasibility and sustainability for large-scale deployment. *Nanoscale* 3, 3555–3562 (2011).
55. USGS Survey 2015. (2015). at <<http://www.usgs.gov/>>
56. Espimetal.com.
57. <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus>.
58. Ferrer, I., Nevskaya, D., Delasheras, C. & Sanchez, C. About the Band-Gap Nature of FeS_2 as Determined from Optical and Photoelectrochemical Measurements. *Solid State Commun.* 74, 913–916 (1990).
59. Ennaoui, A. et al. Iron disulfide for solar energy conversion. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 29, 289–370 (1993).
60. Wadia, C., Alivisatos, A. P. & Kammen, D. M. Materials Availability Expands the Opportunity for Large-Scale Photovoltaics Deployment. *Environ. Sci. Technol.* 43, 2072–2077 (2009).
61. Kato, K., Okamoto, Y., Morimoto, J. & Miyakawa, T. The thermoelectric properties of FeS_2 . *Journal of Materials Science Letters* 16, 914–916 (1997).
62. Gudelli, V. K., Kanchana, V., Appalakondaiah, S., Vaitheeswaran, G. & Valsakumar, M. C. Phase Stability and Thermoelectric Properties of the Mineral FeS_2 : An Ab Initio Study. *J. Phys. Chem. C* 117, 21120–21131 (2013).
63. Clamagirand, J. M. et al. Influence of temperature on thermoelectric properties of $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{S}_2$ thin films: a semiconductor to semimetal conversion. *Thin Solid Films* (2015).
64. He, Y. et al. High Thermoelectric Performance in Non-Toxic Earth-Abundant Copper Sulfide. *Adv. Mater.* 26, 3974–3978 (2014).
65. Tan, Q. et al. Thermoelectrics with earth abundant elements: low thermal conductivity and high thermopower in doped SnS . *J. Mater. Chem. A* 2, 17302–17306 (2014).
66. Dunnill, C. W., MacLaren, I. & Gregory, D. H. Superconducting tantalum disulfide nanotapes; growth, structure and stoichiometry. *Nanoscale* 2, 90–97 (2010).
67. Abbott, E. E. et al. Thermoelectric properties of doped titanium disulfides. *Appl. Phys. Lett.* 88, 262106 (2006).
68. Imai, H., Shimakawa, Y. & Kubo, Y. Large thermoelectric power factor in TiS_2 crystal with nearly stoichiometric composition. *Phys. Rev. B* 64, 241104 (2001).

69. Misse, P. R. N., Berthebaud, D., Lebedev, O. I., Maignan, A. & Guilmeau, E. Synthesis and Thermoelectric Properties in the 2D $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{S}_3$ Trichalcogenides. *Materials* 8, 2514–2522 (2015).

Capítulo 2: Técnicas experimentales

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN.....	1
2	PROCEDIMIENTO DE DEPOSICIÓN Y SULFURACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE METALES.....	1
2.1	Métodos de deposición.....	1
2.2	Sulfuración de películas metálicas.....	7
3	TECNICAS DE CARACTERIZACION.....	9
3.1	Caracterización estructural.....	9
3.2	Caracterización morfológica.....	12
3.2.1	Perfilometría.....	12
3.2.2	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	13
3.2.3	Microscopia Electrónica de Barrido (FEG).....	14
3.3	Caracterización composicional.....	14
3.3.1	Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos-X (EDX).....	14
3.3.2	Espectroscopia Raman.....	14
3.4	Propiedades de transporte.....	15
3.4.1	Medida de la resistividad. Método de Van der Pauw.....	15
3.4.2	Medida del coeficiente Seebeck.....	16
3.4.3	Conductividad térmica en volumen.....	19
3.5	Caracterización de las propiedades ópticas: Absorción óptica.....	20
3.6	Caracterización de propiedades térmicas.....	23
3.6.1	Termogravimetría.....	23
3.6.2	Espectrometría de masas.....	23
4	REFERENCIAS.....	25

1 INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se describen con detalle los procedimientos de preparación de los sulfuros y las técnicas experimentales utilizadas en la presente Tesis. En primer lugar se detallarán los métodos de evaporación y posterior sulfuración de las películas metálicas para después explicar las técnicas experimentales utilizadas para su caracterización, i.e. caracterización estructural por difracción de rayos X, morfológicas (perfilometría y microscopía electrónica) y composicional (análisis por dispersión de rayos X, espectroscopia Raman) así como de propiedades de transporte (medida de resistividad, del coeficiente Seebeck y de la conductividad térmica), ópticas (espectrofotometría en el visible) y térmicas (termogravimetría y espectrometría de masas).

2 PROCEDIMIENTO DE DEPOSICIÓN Y SULFURACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE METALES.

2.1 Métodos de deposición.

Existen una amplia variedad de métodos para depositar películas delgadas metálicas sobre diferentes sustratos, que se clasifican dependiendo de la fase en que se deposite (líquido, gas, sólido) y si el mecanismo empleado se fundamenta en una base química o física. En el presente trabajo, el método de preparación de películas delgadas utilizado es el de deposición en vacío de tipo físico i.e. PVD (Physical Vapour Deposition). PVD es uno de los métodos de deposición más utilizado para depositar láminas delgadas en diferentes sustratos. Dentro del método de PVD ¹ hay varios tipos diferentes de evaporación, tales como la dispersión del compuesto a evaporar por medio de iones (Sputtering), ablación láser o la evaporación térmica. Este último método es el utilizado en esta Tesis y consiste, básicamente, en calentar el material hasta su punto de fusión, para que, en un proceso de evaporación, se condense sobre sustratos. Es un método sencillo, barato y capaz de ser implementado a gran escala.

La evaporación térmica en vacío se puede realizar de dos posibles maneras según la forma de calentar el material:

- Evaporación térmica mediante resistencia
- Evaporación térmica por cañón de electrones

Ambas técnicas están ampliamente extendidas ² y su base física consiste en la evaporación del elemento o del compuesto en un vacío suficientemente alto para que los átomos evaporados puedan recorrer la distancia que separa, la fuente donde está el elemento/compuesto a evaporar y el lugar donde se van a depositar por condensación. Estas distancias en nuestros sistemas son del orden de 50 cm y por lo tanto se requieren vacíos de entre 10^{-5} a 10^{-7} mbar.

En esta Tesis, se van a evaporar, fundamentalmente, dos elementos, paladio (Pd) y titanio (Ti) con las siguientes características:

- Paladio (Pd): Goodfellow con pureza de 99.95% (Lámina de espesor 125 μ m).
- Titanio (Ti): JMC de 99.7% de pureza

Y, según lo anteriormente comentado, podemos obtener las presiones de vapor de ambos elementos así como las tasas de evaporación para establecer los ritmos de evaporación de esos elementos en función de la temperatura.

En el caso del paladio, la presión de vapor viene dada por las expresiones que se muestran a continuación.

Para temperaturas en el rango de 1294 K a 1488 K ³ la presión de vapor del paladio en mm de Hg (P_E) se puede calcular con la expresión 2-1 en función de la temperatura T .

$$\log_{10}(P_E(Pd)) = (8749) - \frac{18655}{T} \quad 2-1$$

Para temperaturas de 1473 K a 1973 K ⁴ el cálculo de la presión de vapor de paladio según la temperatura se realizará con la expresión 2-2.

$$\log_{10}(P_E(Pd)) = (10.93 \pm 0.14) - \frac{18910 \pm 240}{T}$$

Así la figura 2-1 muestra la curva de presión de vapor del paladio en función de la temperatura.

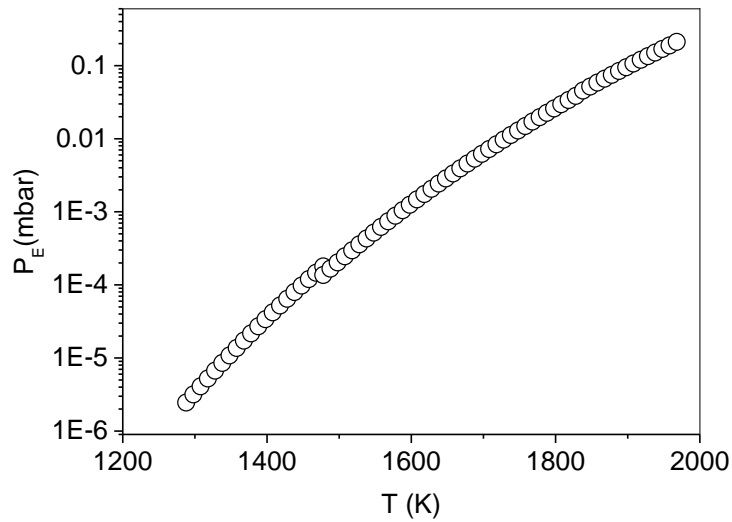


Fig. 2-1. Curva de presión de vapor del paladio.

Respecto al titanio se dispone de datos desde temperatura ambiente (RT) hasta 3200 K ⁵ mostrándose en la figura 2-2 los correspondientes a temperaturas entre 1000 y 2000 K.

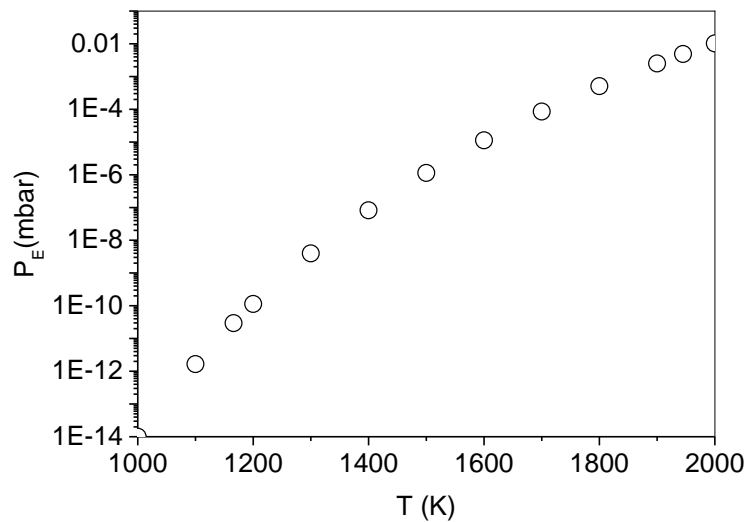


Fig. 2-2. Curva de presión de vapor de titanio.

Se observa en estas dos curvas de presión de vapor (Figs. 2-1 y 2-2) que a temperaturas cercanas a los 1200 K la presión de vapor del paladio es superior a la presión de vapor del titanio aproximadamente de 3 a 4 órdenes, sin embargo a temperaturas de 2000 K la presión de vapor del paladio es mayor solo 1 orden de magnitud que la observada en titanio.

Para calcular la tasa de evaporación (J) desde una superficie a una temperatura T se utiliza la expresión de Langmuir ⁶ que aparece en la ecuación 2-3.

$$J = P_E \sqrt{\frac{m}{2\pi K_B T}}$$

2-3

En el caso del paladio, la tasa de evaporación según Langmuir y teniendo en cuenta el peso molecular de 106.4 g, se representa en la figura 2-3.

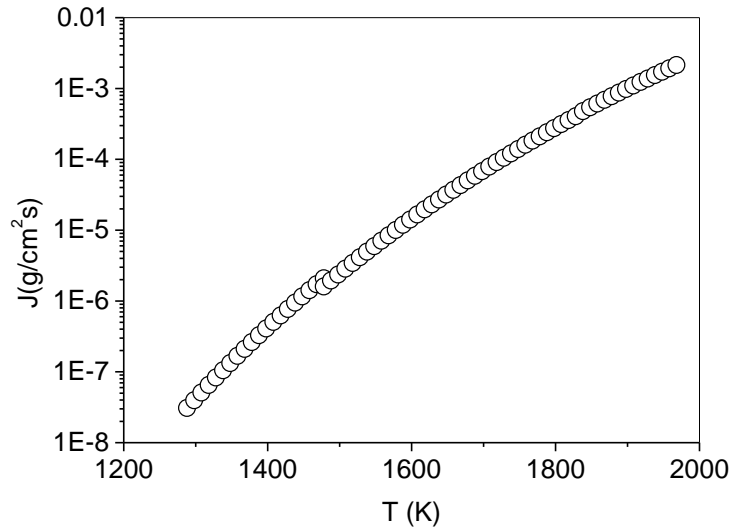


Fig. 2-3. Curva de tasa de evaporación del paladio.

Para el titanio que dispone de un peso molecular de 47.9 g, la tasa de evaporación según Langmuir se representa en la figura 2-4.

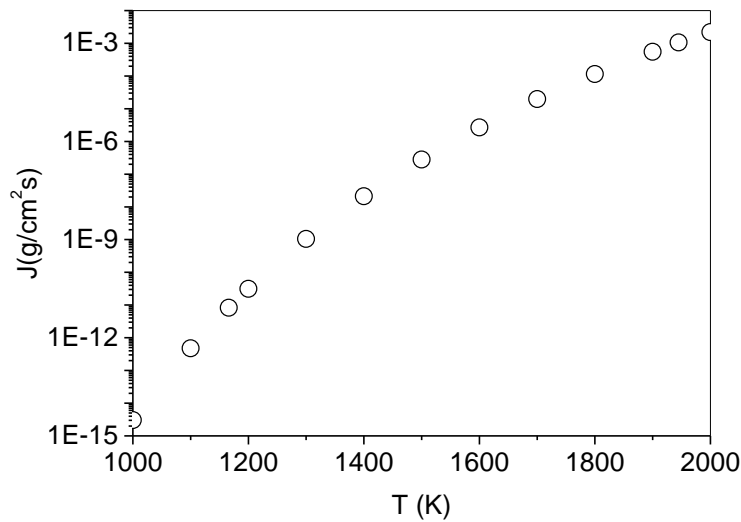


Fig. 2-4. Curva de tasa de evaporación del titanio.

La tasa de evaporación del paladio es superior a la del titanio a temperaturas cercanas a 1300 K, igualándose a temperaturas superiores a los 2000 K lo que indica que a $T < 2000$ K la tasa de evaporación del Pd es mayor que la del Ti (Figs.2-3 y 2-4).

Dentro de las técnicas de formación de películas delgadas por evaporación térmica ⁷, se encuentra la que consigue la fase vapor mediante el calentamiento del material mediante una resistencia. Esta técnica ha sido empleada en la Tesis para la evaporación de paladio. El calentamiento del paladio, hasta alcanzar su fusión, se lleva a cabo mediante el paso de corriente eléctrica a través un filamento o una lámina metálica de paladio. Se puede realizar también en

crisoles/cestillas que deberán tener la forma necesaria según el tipo y cantidad de material a evaporar. En nuestro caso se ha elegido como cestilla plana una lámina de Paladio (Pd) de espesor 125 μm .

Las ventajas de este método de deposición son : facilidad de controlar el ritmo de evaporación mediante el control de corriente que pasa por el crisol, posibilidad de calentar el sustrato mediante una resistencia adicional, y daño superficial reducido de las películas debido a las bajas energías de los átomos evaporados (0.03 eV^2 y 0.05 eV^8). Entre las desventajas encontramos las limitaciones existentes para evaporar metales de elevado punto de fusión, así como la contaminación por parte del elemento que forma la resistencia de calentamiento.



Fig. 2-5. Evaporadora modelo Edwards 306.

La evaporadora térmica utilizada para el desarrollo del presente trabajo es el modelo Edwards 306 y se muestra en la figura 2-5. Cuenta con una campana de vacío sobre la cual se instala una cúpula donde se anclan los sustratos (portasustratos), mediante flejes, en los que se depositará el material (Figs. 2-6 a y b). Dicho portasustratos tiene la posibilidad de calentarse mediante una resistencia o bien enfriarse con la utilización de un dedo frío controlado por nitrógeno líquido. En toda la campana se realiza vacío mediante una bomba difusora acoplada a una rotatoria con una trampa de vacío. La evaporadora cuenta con 4 posibles cestillas que se mueven mediante un actuador exterior, de tal manera que solo pasa la corriente a través de una de ellas. Por lo tanto no se pueden realizar evaporaciones simultáneas aunque si consecutivas. Este movimiento se puede realizar sin romper el vacío de la cámara permitiendo la evaporación de multicapas. Para el control preciso del material evaporado se dispone de un obturador ("shutter") que realiza una función de sombreado pudiendo controlar el tiempo de exposición de los sustratos a la fuente.

Para la medición del espesor se cuenta con un oscilador de cuarzo (Fig. 2-6 b), cuya frecuencia de oscilación depende de la masa que se encuentre adherida al mismo, que será función de la densidad del material y del espesor evaporado. Una vez se va depositando el material la frecuencia de vibración va disminuyendo. La lectura de los valores de espesor se realiza a través de un puerto RS-232 vía PC que permite monitorizar el ritmo de evaporación (nm/min) y el espesor total evaporado (nm).

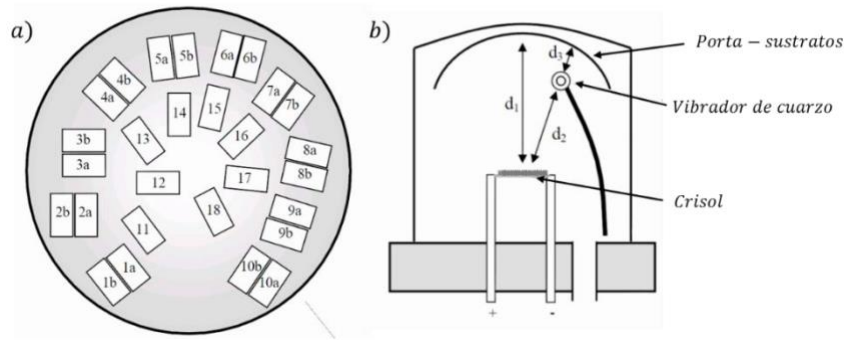


Fig. 2-6. a) Detalle de la posición de los sustratos, b) Esquema de evaporadora.

El procedimiento de evaporación comienza cuando se introducen los sustratos, una vez han recibido el tratamiento de limpieza previo, que se describirá posteriormente, en el porta-sustratos (Figs.2-6 a y b). Se introducen también las cestillas con el material para la evaporación. Posteriormente se cierra la campana y se procede a la realización del vacío de valor hasta 10^{-6} mbar. Para llegar a este valor de vacío se realiza la evacuación de gases mediante las bombas mencionadas a lo largo de un día, suministrando nitrógeno líquido a la trampa existente a lo largo de dicho tiempo.

Antes de iniciar el proceso de evaporación nos aseguramos de tener el obturador situado de tal manera que genere sombra sobre los sustratos, para evitar en esta parte del proceso la deposición de material sobre los mismos. Se inicia el proceso de evaporación de forma lenta dejando pasar una pequeña corriente por la cestilla y se calienta el porta-sustratos con el objetivo de reducir la cantidad de gases (principalmente agua) existente en la campana. Terminado el proceso, se calienta la cestilla (efecto Joule) por el paso de una corriente de decenas de amperios alcanzando valores entre 1000 K a 2000 K. La corriente utilizada para la evaporación del paladio es de aproximadamente 10 A.

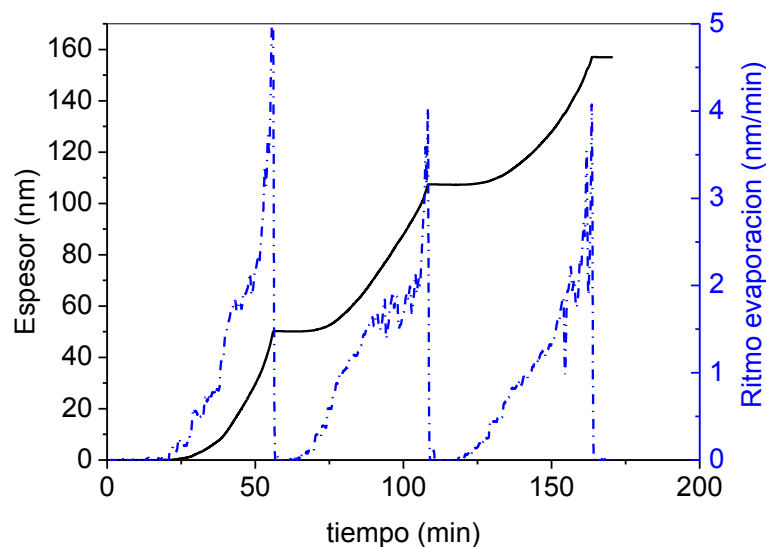


Fig. 2-7. Evolución del espesor de una película delgada de paladio durante la evaporación.

En la figura 2-7 se observa la evolución del espesor durante la evaporación de una película delgada de paladio. Los ritmos de evaporación oscilan entre 1 y 3 nm/min, incrementándose la temperatura de los sustratos desde 40 °C hasta 60°C durante el proceso. Una vez obtenido el espesor necesario se apaga la fuente de corriente, quedando terminada la evaporación.

La evaporación térmica por cañón de electrones (electron beam physical vapour deposition, EB-PVD) realiza el calentamiento del material por el bombardeo de electrones sobre el material debido a la transformación de su energía cinética en energía térmica. En nuestro caso, los electrones son generados por un filamento de wolframio que se calienta por el paso de una

corriente de 100 mA. La emisión de electrones es acelerada a un determinado potencial (5-6 kV) y focalizada mediante un campo magnético en la superficie del material a evaporar ² que se encuentra en un crisol de grafito (Figs. 2-8a y b).

Esta técnica comparte las ventajas comentadas en la evaporación térmica por resistencia, a las que se le añade el evitar la formación de aleaciones, debido a que el calentamiento del material es sobre un crisol de grafito refrigerado por agua. Así mismo se pueden realizar evaporaciones de metales de alto punto de fusión, así como dieléctricos como Al_2O_3 , MgO , etc ⁸.

El equipo con el que se ha trabajado (evaporadora de cañón de electrones Telstar) alcanza valores de vacío inferiores (bomba turbomolecular $P < 10^{-6}$ mbar) a los de la evaporadora térmica por resistencia por lo que se pueden conseguir evaporaciones menos contaminadas lo que es importante para el caso de un elemento como el titanio. Aún así, para minimizar la formación de óxidos de titanio se realiza una evaporación de 100 nm, estando aplicado el obturador para evitar la deposición de esta primera capa sobre los sustratos, y reduciendo la concentración de oxígeno en la campana. Posteriormente a esta evaporación de 100 nm se retira el obturador para poder realizar la deposición del material necesario sobre el sustrato. Los ritmos de evaporación usualmente utilizados son de 2-3 nm/min.

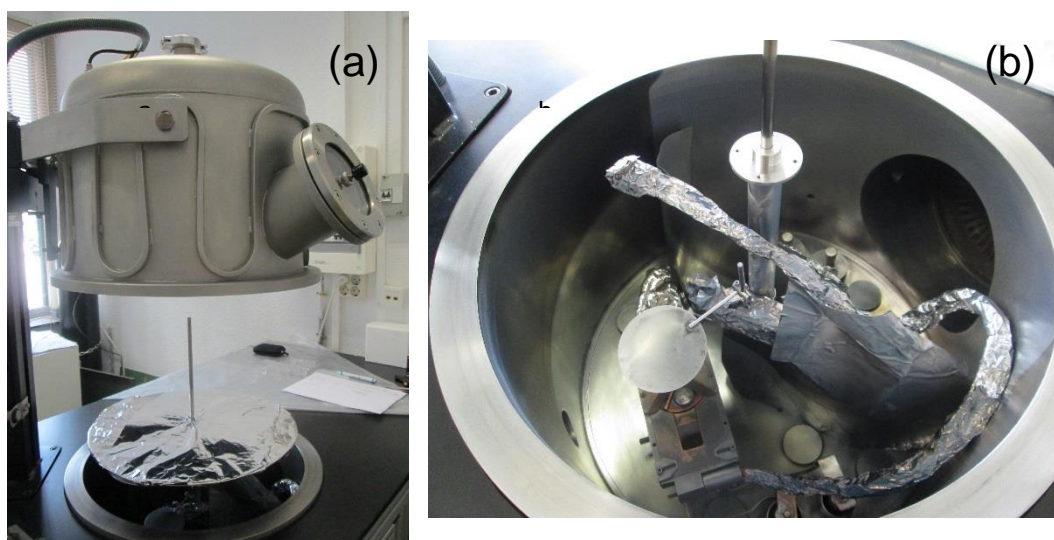


Fig. 2-8. Imagen de la campana de evaporación del cañón de electrones a) exterior, e b) interior.

El proceso de evaporación se realiza sobre sustratos aislantes. Los sustratos utilizados en este trabajo son cuarzo y vidrio. En general el uso de uno u otro viene determinada por la temperatura de síntesis del sulfuro. Así, sustratos de cuarzo son necesarios para todos los procesos que trascurren a temperaturas superiores a 400 - 500°C ya que el vidrio no es estable desde 350°C. Mientras los sustratos de cuarzo utilizados presentan unas dimensiones de 25 mm x 12.5 mm y espesor de 2 mm, los vidrios utilizados son Corning 7059 (tipo soda lima) de dimensiones 25 mm x 12.5 mm y espesor de 1 mm.

Finalmente, para minimizar el efecto de posibles impurezas en la superficie del sustrato que puedan afectar al proceso de evaporación, los sustratos siguen el procedimiento de limpieza en los pasos que se citan a continuación (a) Lavado con agua destilada y jabón, (b) Aclarado sumergido en agua destilada con ultrasonidos (10 minutos), (c) Aclarado con agua destilada, (d) Aclarado sumergido en acetona con ultrasonidos durante (10 minutos), (e) Aclarado sumergido en etanol con ultrasonidos (10 minutos) y (f) Secado con secador o en el interior de una mufla a 50°C. Se debe tener en cuenta que el uso de uno u otro sustrato tiene ciertas implicaciones en las medidas realizadas en técnicas como es la espectroscopia óptica donde las transmitancias y reflectancias de dichos sustratos son diferentes, afectando al cálculo de los coeficientes de absorción. Otro de los problemas que pueden existir viene derivado de la adherencia de la película en el sustrato que se modifica dependiendo del tipo de sustrato.

2.2 Sulfuración de películas metálicas.

La sulfuración de películas delgadas de un metal se realiza en atmósfera de vapor de azufre. Esta técnica se aplica desde hace 40 años para la obtención de sulfuros como el CdS ⁹ y ofrece ciertas ventajas frente a sulfuraciones usando precursores como H_2S , como son un buen control de la presión del azufre así como una mayor sencillez en los mecanismos de sulfuración.

En este trabajo, la sulfuración de las películas se realiza por calentamiento directo del azufre, en un sistema cerrado y en vacío, por lo que la presión de vapor de azufre está controlada por la temperatura del azufre. Para la realización de dicha sulfuración se introducen las películas delgadas en ampollas de vidrio, en las que se incluye polvo de azufre (Merck de 99.99% de pureza). La cantidad de azufre introducida junto a la película es siempre mayor que la que corresponde a la temperatura de sulfuración utilizada, de tal forma que a dicha temperatura queda un exceso de azufre en forma líquida y, por tanto el proceso queda controlado por la presión de equilibrio entre el azufre líquido y el azufre gas. Se debe tener en cuenta que el vapor de azufre está formado por distintas especies, siendo la especie S_2 la más reactiva. En el apéndice I de la presente Tesis se muestra más detalladamente el comportamiento del vapor de azufre y de sus especies en función de la temperatura.

Se realiza vacío en la ampolla mediante el sistema de vacío que dispone la campana de evaporación térmica que se ha descrito anteriormente hasta alcanzar presiones de 10^{-6} mbar. Una vez alcanzado el vacío deseado, la ampolla se cierra con una soldadura en el vidrio con un soplete de acetileno. En el proceso de sellado de la ampolla la presión residual aumenta (Fig. 2-9), y posteriormente, con el tiempo, sigue aumentando debido a la emisión de gases desde las paredes de la ampolla, por lo que esta pérdida de vacío se debe tener en cuenta para determinar el máximo tiempo que debe transcurrir entre la realización del vacío en la ampolla y la introducción de la misma en el horno para el proceso de sulfuración. En nuestros experimentos el tiempo es menor a 2 días con lo que la presión residual de la ampolla está en un rango comprendido entre 10^{-4} mbar a 0.5 mbar.

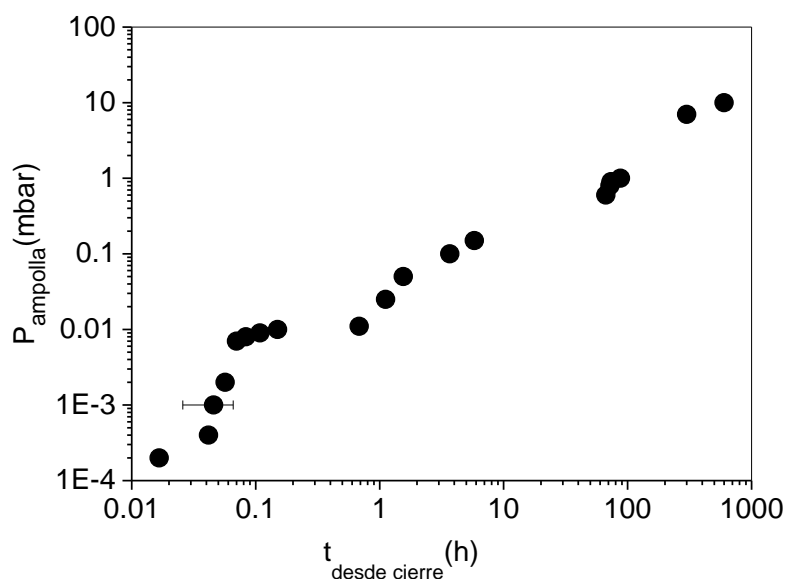


Fig. 2-9. Evolución temporal de la presión residual en el interior de la ampolla.

La ampolla con la lámina delgada de metal y el polvo de azufre se introducen en un horno (Fig. 2-10). La situación de la ampolla en el horno es importante, al existir un gradiente en el mismo entre el centro del horno y los extremos del mismo. Este gradiente puede determinar la formación de unos u otros sulfuros o incluso evitar la formación de los mismos, por lo que es preciso controlar la posición de manera exacta y tener una medida de temperatura de dicho gradiente. La ampolla está colocada en el horno de tal forma que la muestra quede en la zona de mayor temperatura del horno, y el azufre en la zona de menor temperatura. Esto favorece que tanto en el calentamiento como en el enfriamiento no se quede acumulado azufre, debido a efectos de condensación, sobre la muestra. Para la medida de temperatura se introduce junto a la ampolla un termopar en la zona de la película y otro termopar en la zona de condensación, de tal manera

que se obtienen datos de la temperatura de la película y de la temperatura más fría de la ampolla que determina la presión del gas existente.

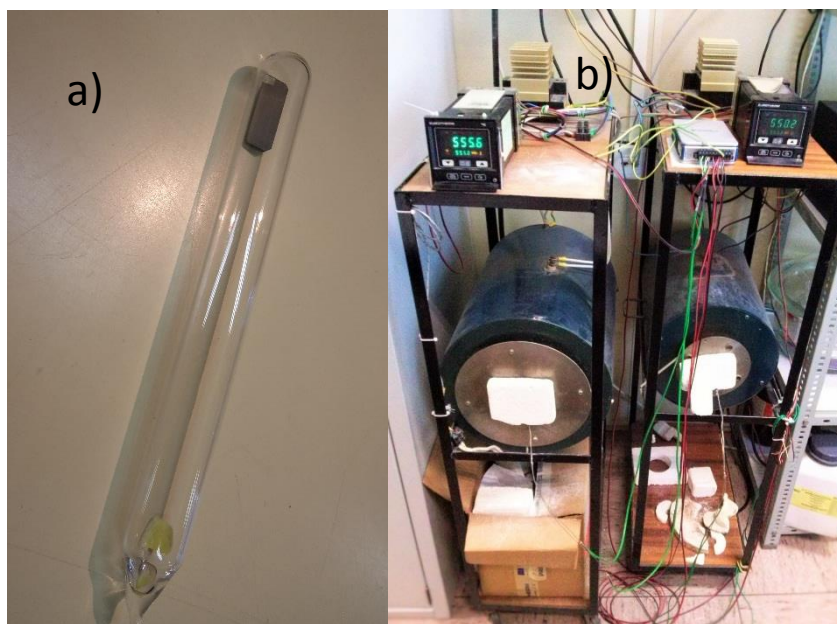


Fig. 2-10. Foto de una (a) ampolla con la película y el azufre (b) hornos utilizados para el proceso de sulfuración.

3 TECNICAS DE CARACTERIZACION.

3.1 Caracterización estructural.

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica de caracterización estructural ampliamente utilizada para la identificación de fases cristalizadas ¹⁰. Esta técnica se fundamenta en la reflexión de la radiación incidente en los planos cristalinos. Si consideramos una familia de planos paralelos, para que exista interacción constructiva entre los haces reflejados, la diferencia entre sus caminos ópticos debe ser un número entero de veces la longitud de la onda, tal como se expresa en la ley de Bragg (Ecuación 3-1).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad 3-1$$

Donde n es el número de onda, λ la longitud de onda incidente, θ el ángulo de haz incidente y d la distancia entre planos (Fig. 3-1).

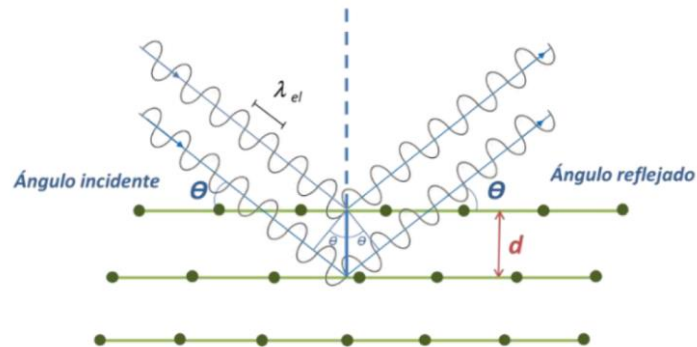


Fig. 3-1. Esquema de difracción. Interferencia constructiva de un haz incidente paralelo.

En el análisis de materiales depositados en película delgada, se debe proceder de manera que el haz no penetre demasiado en el sustrato donde se deposita, con el objetivo de obtener una señal que corresponda únicamente al material que se someterá a estudio. Este objetivo se cumple con la utilización de la configuración del equipo en incidencia rasante ¹¹. En incidencia rasante el ángulo del haz incidente es muy pequeño, y de valor fijo durante toda la medida de la muestra, siendo el detector el que se mueve para poder obtener los diferentes máximos de interferencia.

El equipo utilizado en la presente Tesis es el modelo Xpert Pro del Servicio de Investigación Interdepartamental (SIdI) de la Universidad Autónoma de Madrid (Fig. 3-2). Los difractogramas se han obtenido con ángulo de incidencia fijo de 1.7°, intensidad del haz $I=40$ mA, $V=40$ kV, mediante haz de radiación Cu K α de longitud de onda media $\lambda_m=1.5418$ Å (K $\alpha_1=1.5406$ Å, K $\alpha_2=1.5445$ Å). La variación angular del detector para la obtención de los espectros se fija en 0.02° manteniendo la posición de medida en cada uno de los ángulos durante 2 segundos.



Fig. 3-2. Equipo XPert Pro.

La identificación de los compuestos en los difractogramas se realiza mediante la base de datos Joint Committee of Powder Diffraction Standard- International Center of Diffraction Data (JCPDS-ICDD).

Los parámetros más importantes obtenidos en el análisis de difracción son la posición de los picos de difracción (2θ), la máxima intensidad de los picos (I_{\max}), las intensidades integradas de los picos (I), las anchuras a mitad del pico (FWHM o H), la anchura integral β , la forma del pico y la asimetría del pico (Fig. 3-3).

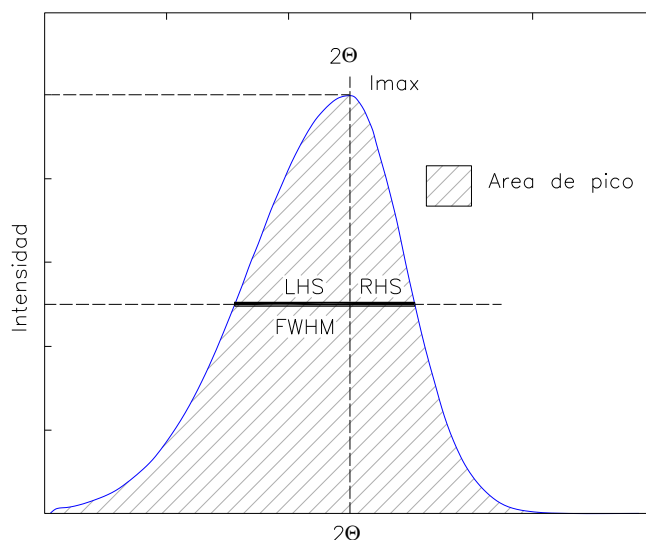


Fig. 3-3. Parámetros del análisis de un pico de difracción.

El estudio cualitativo de las fases que coexisten en una aleación se realiza analizando la posición de los picos de difracción (2θ) y su intensidad relativa (I_0). Para realizar el estudio cuantitativo hay que considerar la intensidad integrada de los picos (I). En el caso de que se quiera realizar un análisis microestructural hay que analizar las anchuras de pico (a mitad de pico, H o anchura integral β).

El concepto de microestructura se asocia al de “imperfección cristalina”, considerando como imperfección la limitación debida al tamaño finito de los dominios cristalinos (dominios de coherencia) y la tensión o deformación a que dichos dominios están sometidos. Se denomina a dicho dominio como cristalito o subgrano. Existen otros defectos como dislocaciones (defectos lineales) y maclas (defectos superficiales). Se hace por lo tanto referencia en la Microestructura al tamaño de cristalito (o tamaño de grano) D_{hkl} y a la tensión (strain) de la muestra. En la presente Tesis no se realizan análisis de tensión de muestra pero sí se calculan los tamaños de cristalito de los materiales investigados.

En el estudio de la microestructura mediante técnicas de difracción de rayos X (XRD) existen diferentes métodos de análisis pero que requieren ciertas condiciones a la hora de ser utilizados, tales como que no exista coincidencia de picos de diferentes fases para una misma posición de Bragg y que no exista yuxtaposición entre la intensidad de un determinado pico y la de otros vecinos. Existen dos tipos de métodos de análisis de perfil de difracción: Los métodos basados en parámetros de anchura y los métodos basados en el análisis de Fourier.

Los primeros están basados en el análisis del total de los picos o bien de aquellos más relevantes del patrón de difracción y que tienen en cuenta la distribución de anchuras integrales de dichos picos (o los parámetros de anchura a mitad de altura de pico). Existen varios métodos como son Scherrer, Williamson-Hall y deconvolución mediante la función Thompson-Cox-Hastings Pseudo-Voigt. En la presente Tesis se realizan los análisis con el método de Scherrer ¹² al no disponer en muchos casos de un número suficiente de picos que permitan realizar los demás análisis comentados y en otros casos por existir crecimiento en direcciones preferenciales que invalidan análisis del patrón total de difracción.

Los otros métodos están basados en la representación de la línea de perfil de dos picos pertenecientes a una misma reflexión mediante series de Fourier: el Método de Warren-

Averbach. Este método no será empleado en esta Tesis aunque es el método que más información estructural puede ofrecer al investigador, siempre que se disponga de patrones de difracción muy completos.

En el procedimiento Scherrer ¹², para obtener el tamaño de cristalito D_{hkl} , se calcula la anchura a media altura W de un pico de difracción formado por ensanchamiento puro β y ensanchamiento instrumental b , teniendo en cuenta que puede ajustarse dicho pico con una distribución gaussiana (ecuación 3-2) o lorentziana (ecuación 3-3).

$$W^2 = \beta^2 + b^2 \quad 3-2$$

$$W = \beta + b \quad 3-3$$

Donde W es la anchura de pico a media altura $W_{1/2}$ (FWHM). El ensanchamiento β se puede expresar en función del tamaño de cristalito D_{hkl} calculándose según la ecuación 3-4.

$$\beta = \frac{0,9 \cdot \lambda}{D_{hkl} \cdot \cos(\theta)} \text{ (rad)} \quad 3-4$$

Donde D_{hkl} es la dimensión media de los cristalitos en dirección normal a los planos, y K una constante que depende de la forma de los cristalitos y de los índices (hkl) cuyo valor está entre 0.89 y 1.39 aunque se puede asumir un valor de 0.9 aceptando un error máximo de un 10% ¹³.

Para obtener los parámetros de red, partimos de una ecuación general que en el caso más simple en red cúbica es la mostrada en la ecuación 3-5.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad 3-5$$

Teniendo en cuenta que $d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin(\theta_{hkl})}$ (λ y d_{hkl} en Å) obtenemos la ecuación 3-6 de cuya expresión se pueden obtener los parámetros de red.

$$\frac{4 \cdot \sin^2(\theta_{hkl})}{\lambda^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\lambda, a, b \text{ y } c \text{ en Å}) \quad 3-6$$

En el sistema tetragonal se cumple que $a=b$ por lo que la expresión queda como refleja la ecuación 3-7.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad 3-7$$

En el sistema hexagonal la expresión queda tal como refleja la ecuación 3-8.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad 3-8$$

En el sistema monoclinico la expresión queda tal como refleja la ecuación 3-9.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) // \left(\sin^2 \beta + \frac{k^2}{b^2} \right)$$

3.2 Caracterización morfológica.

3.2.1 Perfilometría.

Mediante la medida de perfilometría se caracteriza el espesor y la rugosidad de las películas delgadas. Estas medidas consisten esencialmente en una punta que recorre una superficie aplicando una fuerza constante sobre la misma. La posición de la punta sobre la superficie genera una señal eléctrica que es trasladada a un sistema que recoge los movimientos verticales que sufre la punta mientras se desplaza a lo largo de la superficie de la muestra.

En nuestro caso se realizan las medidas en un perfilómetro modelo Dektak IIA (Fig.3-4). Este perfilómetro consiste en una punta móvil semiesférica recubierta de diamante con un radio de 12,5 μm , que se pone en contacto con la muestra. La resolución vertical del equipo es de 2 nm. El rango de la longitud analizado puede variar desde 0.05 mm hasta 30 mm.

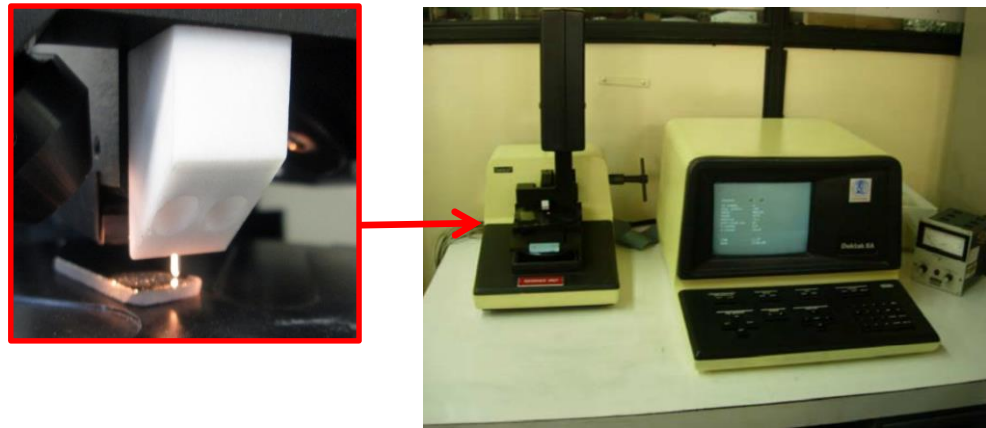


Fig. 3-4. Perfilómetro Dektak IIA. Detalle de la punta sobre la muestra.

La medida del espesor requiere que la película presente dos zonas: una, en la que no se encuentre material evaporado y otra con material, esto es que exista un escalón. Este escalón está presente en las muestras debido al sistema de sujeción con fleje de las mismas durante la evaporación. Por otra parte, las medidas del espesor se han realizado con un recorrido del perfilómetro que es fijo (2mm) y que es un compromiso entre un valor mínimo (necesario para la medida) y uno máximo (dónde domina un efecto de “rugosidad” del sustrato).

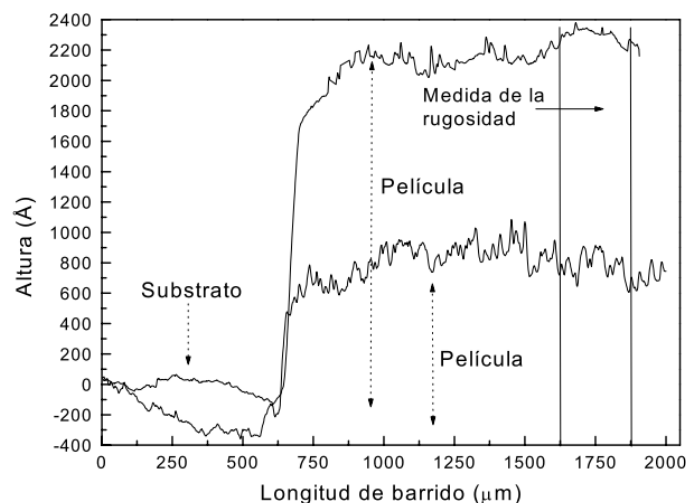


Fig. 3-5. Perfiles de dos muestras de Fe^{14} .

La figura 3-5 muestra un perfil de dos películas delgadas de hierro. Se observa claramente los escalones de 200 nm y 60 nm así como las zonas que pertenecen tanto al sustrato como a la película depositada.

Además del valor del espesor de la película, con el perfilómetro se obtiene también la rugosidad de su superficie definida como la media aritmética de las desviaciones de la curva del perfil en una determinada distancia. Al igual que el espesor hay una longitud idónea para obtener su valor y minimizar los efectos del sustrato. En este trabajo, el valor usado es de 250 μm .

3.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

Las siglas SEM vienen del nombre en inglés del equipo (Scanning Electron Microscopy). Nos referiremos a este equipo, a lo largo de la presente publicación, como SEM. Este equipo suele ir asociado a la técnica EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis) con la que se caracteriza la composición de las muestras. Este sistema se basa en la interacción de un haz de electrones con la superficie de la muestra. El SEM permite tomar imágenes de alta resolución topográfica, consiguiendo grandes valores de amplificación de imagen. En los trabajos realizados en la presente Tesis se ha utilizado el equipo Hitachi S-3000N (Fig. 3-6) del Servicio Interdepartamental de Investigación (SIdI). El equipo está formado por varias partes, de las cuales las más importantes son la consola electrónica, la columna de electrones y el sistema de vacío. La consola electrónica contiene los controles básicos (la corriente del filamento, el voltaje de aceleración, el enfoque...). La columna de electrones contiene un cañón de electrones (un filamento de tungsteno que se calienta a temperaturas de 2700K para permitir la emisión de los electrones que son acelerados mediante voltajes entre 300 V y 30 kV) y varias lentes condensadoras que focalizan el haz de electrones (1000 veces el tamaño original) hasta que alcanzan la cámara de la muestra dónde se dispone el compuesto a analizar así como los detectores de electrones. Este equipo cuenta con un detector de electrones secundarios (SE) con resolución de 3.5 nm a 50 nm y un detector de electrones retrodispersados (BSE, backscattering) con resolución de 5.5 nm a 100 nm.

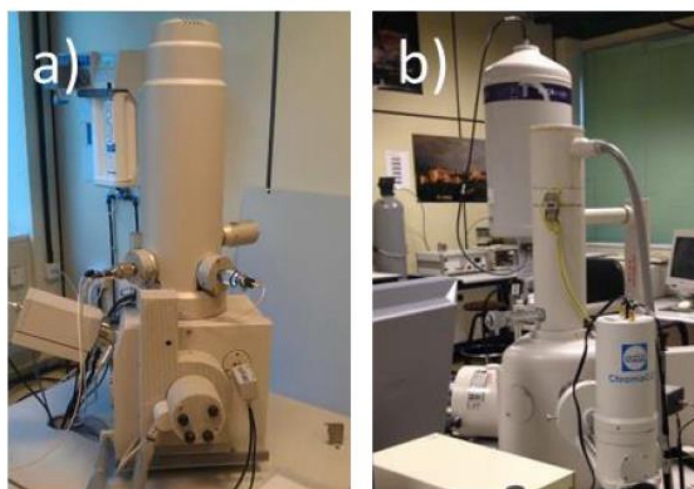


Fig. 3-6. Imágenes de los microscopios a) SEM y b) FEG.

En general se producen diversas interacciones del haz de electrones con la muestra. La mayoría de los electrones que componen dicho haz penetran en la muestra creando una zona de excitación primaria. Esta excitación genera un número de señales emitidas de diferentes tipos:

- Electrones secundarios (colisión inelástica) -SE
- Electrones retrodispersados (colisión elástica) -BSE
- Electrones Auger
- Emisión de Rayos-X

Los electrones secundarios son resultado de una colisión inelástica. Los electrones más exteriores de los átomos del material reciben la energía del haz de electrones que colisiona, siendo dispersados. Las energías de estos electrones son menores de 50 eV. Con dicha energía

tienen una resolución de 10 nm en la topografía del material. Los electrones retrodispersados son resultado de una colisión elástica con los átomos de la muestra. Este tipo de electrones permite una generación de imagen que se basa en la composición química de la muestra. En este caso la resolución es inferior a la conseguida con electrones secundarios ($\sim 1\mu\text{m}$).

3.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido (FEG).

El microscopio FEG (Field Emission Gun) o microscopio electrónico de emisión de campo. Se basa en el mismo concepto definido para el microscopio SEM, pero en este caso se trata de un microscopio de mayor resolución, tratando solo electrones secundarios y por lo tanto obteniendo imágenes de topografía únicamente (Fig. 3-6b).

Este microscopio cuenta con un filamento emisor de electrones más fino que los que se utilizan en SEM, lo que permite que el haz tenga menor diámetro y por lo tanto posibilita diferenciar puntos que estén muy próximos. Otro de los aspectos diferenciadores es la intensidad de corriente del filamento que en este caso es 5 veces superior a la de un SEM convencional por lo que es posible obtener una mayor señal en el receptor mejorando finalmente la resolución obtenida pudiendo alcanzar los 500000 aumentos (resolución $\sim 1\text{-}2\text{ nm}$)

El equipo empleado para obtener las imágenes del presente documento es un Microscopio Electrónico de Emisión de Campo Philips XL30 S-FEG situado en el SIdI de la Universidad Autónoma de Madrid.

3.3 Caracterización composicional.

3.3.1 Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos-X (EDX).

La técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos-X (EDX) toma su nombre del inglés “Energy Dispersive X-Ray”. Nos referiremos a este equipo, a lo largo de la presente publicación, como EDX. Esta técnica está asociada a SEM, técnica descrita anteriormente en la caracterización morfológica de la presente publicación.

El EDX permite determinar cuantitativamente los elementos presentes, y determinar la relación estequiométrica del material. Esta técnica se basa en la interacción de los electrones incidentes con la superficie de un material, que puede provocar la emisión de electrones de capas más profundas de los diferentes átomos que componen la superficie, generando niveles vacíos que producen transiciones internas. Se produce, por lo tanto, emisión de fotones de energía de rayos X, de esos niveles, que proporcionan información acerca de la estructura interna de los átomos, permitiendo su identificación. Es necesario para la detección de los rayos X emitidos un espectrómetro de energía dispersiva (EDS) que en el caso del presente trabajo se encuentra situado en el equipo de SEM anteriormente descrito siendo el analizador modelo INCAx-sight de Oxford Instruments. Los parámetros de trabajo utilizados han sido voltajes de 10 kV a 15 kV, distancia de trabajo de 15 mm y un tiempo de adquisición que, dependiendo de la muestra se ha determinado entre 60 y 90 segundos. La incertidumbre de las medidas depende de múltiples factores relacionados con la película (existencia de sustrato) y propios del sistema (diferencia de potencial aplicada, etc.). En nuestro caso, la incertidumbre de las medidas se estima es $\sim 5\%$

3.3.2 Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman es una técnica que proporciona información química y estructural. En esta Tesis, esta técnica se ha utilizado para corroborar la existencia de determinadas fases cualitativamente a nivel microscópico (micro-Raman). En la técnica, un láser incide sobre una muestra que, al interactuar con las vibraciones moleculares del compuesto, fonones u otros modos de vibración lleva a que la frecuencia incidente del láser se desplace una cantidad según el enlace permitiendo obtener información sobre el enlace y su entorno.

En nuestro caso el análisis de espectroscopia Raman fue realizado en el Instituto de Microelectrónica de Madrid con un micro-Raman de alta resolución (Horiba Jobin Yvon®) usando un Laser de Nd:YAG ($\lambda = 532\text{ nm}$ Nd:YAG) con aumentos posibles desde 4 a 100 y potencia de mW (Fig. 3-7). Estas medidas se han realizado en el laboratorio del Grupo de dispositivos funcionales nanoestructurados para la recuperación de energía (FINDER).



Fig. 3-7. Imagen de Espectrómetro Raman.

3.4 Propiedades de transporte.

3.4.1 Medida de la resistividad. Método de Van der Pauw.

La resistividad de las películas delgadas es obtenida mediante el método de Van der Pauw ¹⁵. Este método permite medir películas de cualquier forma geométrica eliminando la contribución debida a las resistencias de contacto, siempre que se cumplan las siguientes condiciones:

- Los contactos deben estar situados en el perímetro de la película
- Los contactos deben ser lo suficientemente pequeños en comparación con la superficie de la película.
- La muestra debe tener un espesor uniforme en toda la superficie
- La muestra no tendrá zonas de discontinuidad, ni existirán zonas aisladas. Debe existir homogeneidad eléctrica

El método se basa en introducir una corriente a través de dos contactos de la muestra y medir el voltaje en los otros dos contactos, para posteriormente introducir una misma corriente por otros dos contactos y medir el voltaje en los otros dos. En las películas utilizadas en la Tesis, los contactos se dispondrán tal como se muestra en la figura i.e posiciones A, B, C y D. En esta configuración, se obtiene la resistencias entre los puntos C y D debida a la corriente que circula entre A y B ($R_{AB,CD}$) según la ecuación 3-10 y la resistencia entre los puntos A y D debida a la corriente que circula entre B y C ($R_{BC,DA}$) según la ecuación 3-11 (Fig. 3-8).

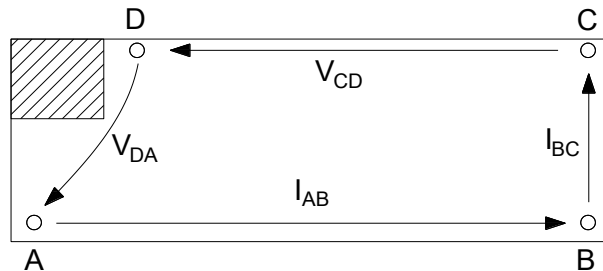


Fig. 3-8 Medida de resistencia sobre lámina delgada de superficie rectangular

$$R_{AB,CD} = \frac{V_{CD}}{I_{AB}} = \frac{V_D - V_C}{I_{AB}} \quad 3-10$$

$$R_{BC,DA} = \frac{V_{DA}}{I_{BC}} = \frac{V_A - V_D}{I_{BC}} \quad 3-11$$

Estos valores se introducen en la ecuación 3-12, en la que d es el espesor y ρ la resistividad de la muestra, obteniéndose la resistividad de la misma (f es un factor función del cociente de las resistencias que varía entre 0 y 1).

$$\rho = \frac{\pi \cdot t}{\ln 2} \cdot \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} \cdot f \quad 3-12$$

Para la medida de la resistencia tanto $R_{AB,CD}$ como $R_{BC,DA}$ se utilizó una fuente de intensidad (Keithley 2400 Sourcemeter), y un multímetro (Keithley 2000 Multimeter) tal como se observa en la figura 3-9. Los contactos utilizados son 4 puntas de acero AISI-316L de 1 mm de diámetro. Cada punta dispone de un fleje que es el que genera presión sobre la muestra, para asegurar el contacto. Las puntas se disponen de tal manera que la resistencia de contacto sea la mínima posible. Otra posibilidad para la realización de estas medidas es la utilización del multímetro Keithley 2000 Multimeter en configuración de 4 puntas tal como se muestra en la figura 3-9. En cualquiera de los dos montajes se debe tener en cuenta que la realización de las medidas deberán realizarse a la misma temperatura de muestra.

Dependiendo del tipo de material que conforme la muestra se deben utilizar rangos de intensidad de inyección diferentes. Para muestras muy resistivas se utilizan rangos en el orden de nanoamperios, para asegurar que las tensiones obtenidas no son excesivamente elevadas, y asegurar que no existen calentamientos que produzcan severas variaciones de resistencia durante la medida. En cualquiera de los dos montajes, el circuito a realizar es el mismo, existiendo como única diferencia el control de la intensidad inyectada que en el segundo caso se realiza de forma automática para el multímetro en función de medida de la resistencia en 4 puntas.

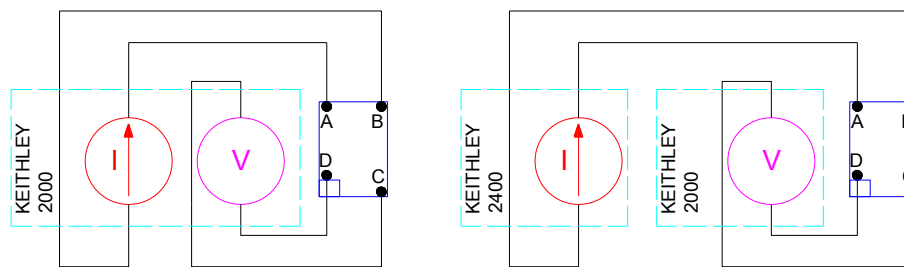


Fig. 3-9. Esquemas eléctricos de la medida de la resistividad.

3.4.2 Medida del coeficiente Seebeck.

En esta Tesis se ha utilizado el método diferencial ¹⁶ para la medida del coeficiente Seebeck que consiste en aplicar una diferencia de temperatura entre los extremos de un material, y realizar la medida de dicha diferencia de temperatura en dichos puntos así como la diferencia de potencial que aparece entre ellos. El valor del coeficiente Seebeck es definido como el cociente del voltaje obtenido (V_s) y la diferencia de temperatura aplicada (ΔT).

Para realizar la medida del coeficiente Seebeck ¹⁷ es necesario disponer la medida de voltaje y temperatura en el mismo punto, asegurándose que los contactos para la medida del voltaje son puramente óhmicos evitando la aparición de barreras de potencial Schottky (en semiconductores). Los contactos térmicos deben de ser adecuados sin permitir la existencia de resistencias térmicas no controladas. Finalmente, para la medida a temperatura ambiente del coeficiente Seebeck un requisito necesario es que el gradiente aplicado en la muestra no varíe su temperatura media siendo esta cercana a la temperatura de medida deseada, ya que el coeficiente Seebeck de los materiales depende de la temperatura de los mismos.

La diferencia de temperatura en la película se consigue con una fuente de calor situada en un extremo de la película (lado caliente), y un sumidero situado en otra cara (lado frío) y por lo tanto se genera una diferencia de temperatura entre los extremos. Así, se crea una gráfica, con la diferencia de temperaturas en el eje de abscisas, y de diferencia de potencial en el eje de las ordenadas. Los puntos obtenidos en esta figura se ajustan a una línea recta cuya pendiente es el valor del coeficiente Seebeck. (Fig. 3-10)

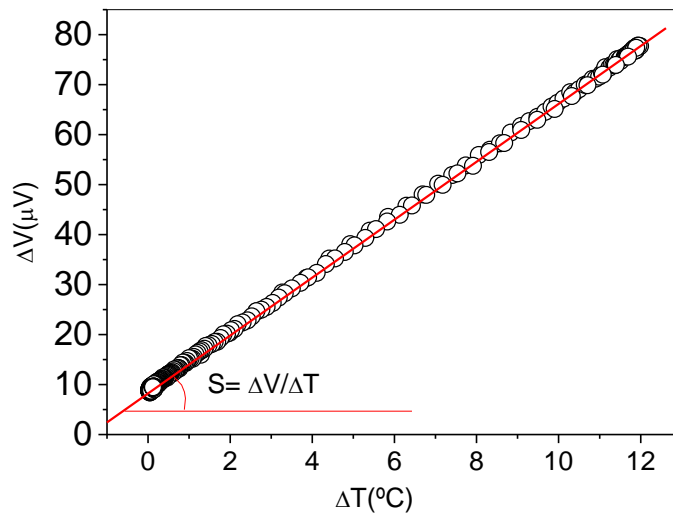


Fig. 3-10. Curva con pendiente $S = \Delta V / \Delta T$ (Coeficiente Seebeck).

A veces, los datos experimentales dibujan bucles de medida con mayor o menor histéresis que dependen de factores como pueden ser:

- Mal diseño del aparato de medida

En este caso se miden en el calentamiento, temperaturas menores que las reales, obteniéndose para valores de medida de temperatura, valores superiores a lo esperable de diferencias de voltaje, y viceversa en el enfriamiento. Esto puede estar provocado por altas inercias térmicas en los sensores de medida. Una forma de solucionar este tipo de problemas es realizar calentamientos lentos de zona caliente de muestra de tal manera que las inercias térmicas de materiales y sensores no afecten de manera severa en la medida

- Efectos de conducción iónica en materiales.

Se observa que existe un efecto en los iones al aplicar una diferencia de temperatura, donde tal como se aprecia en los portadores de carga eléctricos, se trasladan al lado frío. En este caso los iones tienen una movilidad más reducida y por lo tanto cierta inercia, por lo que el efecto es similar al comentado anteriormente, solo que existe un retraso para una diferencia de temperatura dada, en la medida del voltaje hasta que se llega a una situación permanente. Dependiendo del tipo de ion que se ve involucrado se observarán bucles en uno u otro sentido.

En cualquier caso conviene por lo tanto trabajar, como se ha comentado, con ritmos lentos de calentamiento/enfriamiento, y con gradientes de temperatura bien definidos.

Para la medida del coeficiente Seebeck se dispone de varios montajes experimentales realizados en el laboratorio. En general, estos montajes (Fig. 3-11) disponen de una medida de temperatura por termopares, la medida del voltaje por multímetros, resistencias de calentamiento, sumideros de calor y un sistema de adquisición de datos. La medida obtenida es relativa, teniendo como referencia el material de las puntas usadas para la medida de voltaje. Todos los valores mostrados en la presente Tesis son coeficientes Seebeck relativos.

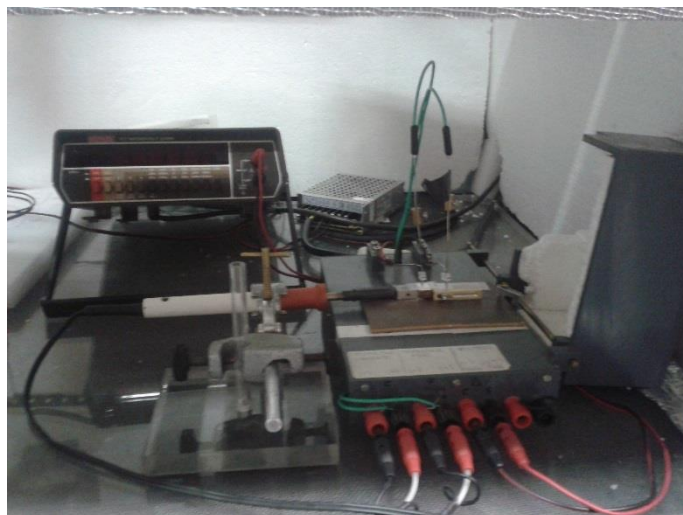


Fig. 3-11. Foto de uno de los montajes experimentales para medir el coeficiente Seebeck de una película delgada.

El dispositivo está diseñado para la medición de láminas delgadas depositadas sobre sustratos aislantes tales como vidrio o cuarzo. Se dispone sobre dos bloques de aluminio entre los cuales se coloca un material aislante térmico. Uno de los bloques de aluminio lleva incorporada una resistencia, que genera calor cuando se le aplica un voltaje determinado. El otro bloque de aluminio actúa como sumidero de calor en el lado frío. Ambos proporcionan un gradiente lineal sobre la muestra evitando la existencia de gradiente de temperatura transversal.

Para la medida de temperatura se disponen los termopares sobre la lámina delgada (Fig. 3-12). En este caso los termopares utilizados para la medida de temperatura del lado caliente y del lado frío, son tipo K (Níquel-Cromo/Níquel Aluminio) en aislamiento mineral con vaina de acero inoxidable AISI 316L. La medida de voltaje se realiza mediante puntas dispuestas de manera muy cercana a los termopares de medida de temperatura. Los contactos utilizados son barras de acero inoxidable AISI 316L de 1 mm de grosor, dispuestos de tal manera que actúen con cierta presión sobre la muestra para obtener una medida con la menor cantidad de ruido posible. El uso de estos contactos lleva a que el material de referencia de las medidas del coeficiente Seebeck (ver Capítulo 1) sea este mismo acero. Este acero presenta un coeficiente Seebeck frente al plomo a temperatura ambiente de $+2 \mu\text{VK}^{-1}$ ¹⁸. El inconveniente de este tipo de disposición es que se debe controlar adecuadamente el gradiente transversal a la muestra para evitar que el voltaje medida no coincida con la que debe corresponder a la diferencia de temperatura medida. La distancia lateral entre medida de temperatura y medida de voltaje en este montaje experimental será de 2 mm.

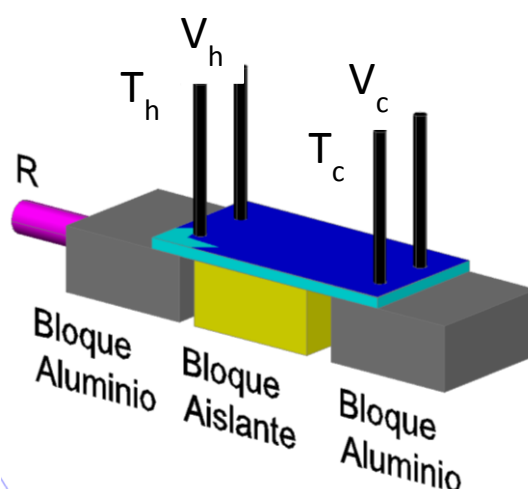


Fig. 3-12. Disposición del montaje experimental de 4 puntas.

La diferencia de temperatura registrada por los termopares es leída por una tarjeta de adquisición de datos (NI6023E de National Instruments) que se conecta a un PC. La diferencia de voltaje se mide en el multímetro Keithley 177 Microvolts. La señal de salida del multímetro (con rango 0-2 A) se conecta a la tarjeta de adquisición de datos (NI6023E de National Instruments). Esta tarjeta se conecta al PC donde se ha desarrollado un programa en Labview para la visualización y adquisición de datos. La tasa de muestreo de la tarjeta comentada es de 200 kS/s con una resolución de 12 bits, por lo que se asegura con la recogida de 3 canales, la simultaneidad de las medidas entre voltaje y temperatura.

Se representa la diferencia de potencial o termopotencial ($V_h - V_c$) en función de la diferencia de temperatura ($T_h - T_c$) y se obtiene el coeficiente Seebeck mediante 3-13:

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{V_h - V_c}{T_h - T_c} \quad 3-13$$

En la figura por criterio

Se debe observar para las medidas a realizar el criterio de signos tomado en esta Tesis. El criterio de signos es el definido por Telkes ¹⁹ donde valores de coeficientes Seebeck positivos ($S > 0$) corresponden a materiales de conductividad tipo "p" (huecos) y de forma análoga los coeficientes Seebeck negativos ($S < 0$) corresponde a materiales de conductividad tipo "n" (electrones). Finalmente, la incertidumbre del coeficiente Seebeck mediante este sistema es $< 10\%$.

3.4.3 Conductividad térmica en volumen.

Para la medida de la conductividad térmica del material se ha dispuesto de un sistema de medida que está desarrollado en el laboratorio del grupo MIRE de la UAM, basado en la técnica de medida de Van der Pauw térmico ^{20, 21}.

La medida consiste en disponer de un foco frío (punto 1 en figura 3-13 a), y 3 resistencias Pt-1000 que actúan bien como sensor térmico, bien como resistencia calefactora al paso de una corriente (puntos 2, 3 y 4 de figura 3-13 a). La manera en la que se disponen estas termoresistencias midiendo temperatura y generando calor se asemeja a la realizada para la medición de resistencia de láminas delgadas propuesta por van der Pauw ¹⁵. En este caso un flujo de calor impuesto entre el punto 1 y 2 (la termo-resistencia por la que se hace pasar corriente sería la 2) genera una medida de diferencia de temperatura entre el punto 3 y 4, realizando una siguiente medida con la inyección de un flujo de calor en otro punto diferente de la muestra para medir una diferencia de temperatura entre dos puntos diferentes a los anteriores (Fig. 3-13b).

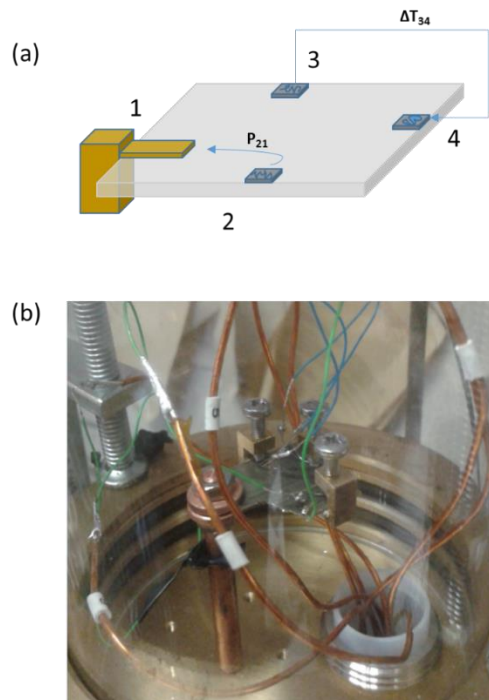


Fig. 3-13. a) Esquema de contactos térmicos en la muestra. b) Imagen del dispositivo ²¹.

A partir de esas medidas (realizadas en alto vacío para evitar trasferencias de calor) se obtiene la conductividad térmica con una ecuación similar a las 3-9, 10 y 11. El sistema de medida se ha calibrado con metales (Paladio, Acero) y aislantes térmicos (Macor®) siendo capaz de medir conductividades térmicas desde 500 a 5 Wm⁻¹K⁻¹ con una incertidumbre de ± 1 Wm⁻¹K⁻¹.

3.5 Caracterización de las propiedades ópticas: Absorción óptica.

La absorción óptica es una de las técnicas disponibles para realizar mediciones de transiciones energéticas entre bandas. Esta técnica se basa en la pérdida de intensidad de un haz de radiación al atravesar un material. Esta pérdida dependerá del tipo de material de los espesores a medir, y de la temperatura.

Para calcular el coeficiente de absorción (α), se analiza la radiación transmitida teniendo en cuenta las múltiples reflexiones internas (Fig. 3-14). En este caso supondremos R como la reflectancia en la superficie aire-oblea y el espesor de la oblea de valor d . La absorción del material será α

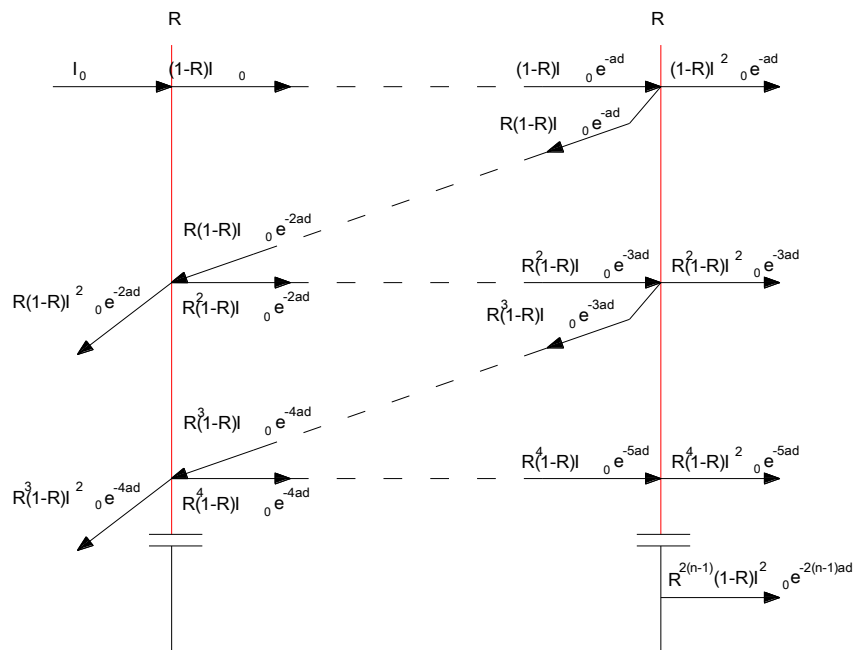


Fig. 3-14. Diagrama de transmisión de la luz sobre un material (oblea).

La transmisión por lo tanto del material de la luz incidente corresponde a la suma de todas las transmisiones observadas en la figura 3-14, que consiste en la suma de una serie aritmética que se muestra en la ecuación 3-14.

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad 3-14$$

Sin embargo en el caso de películas sobre sustrato, tendremos la reflectancia en la superficie aire-película (R), la reflectancia en la superficie película-sustrato (R') y finalmente la reflectancia en la superficie sustrato-aire (R''). En este caso dispondremos de dos espesores, uno de la película (d_1) y otro del sustrato (d_2) y por lo tanto dos coeficientes de absorción α_1 para la película y α_2 para el sustrato. No obstante en el caso de los sustratos utilizados de soda-lima vidrio o de cuarzo totalmente translucidos, se realizará una aproximación suponiendo que no se produce absorción en los mismos ni se genera reflectancia en la interface entre dichos sustratos y el aire (Fig. 3-15).

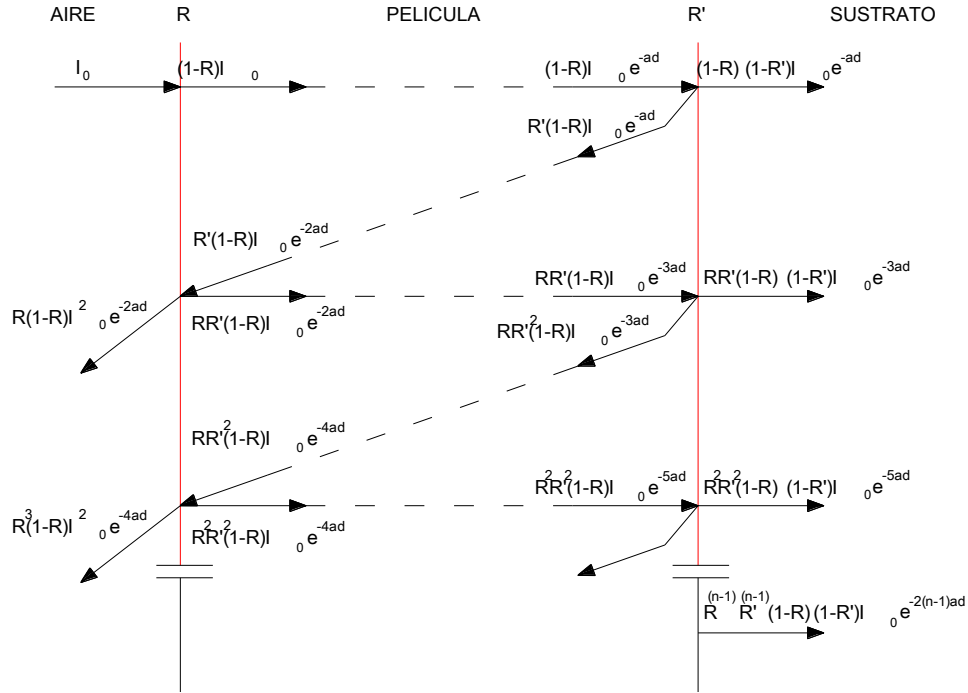


Fig. 3-15. Diagrama de transmisión de la luz en película delgada en sustrato (vidrio/cuarzo).

La transmisión por lo tanto del material de la luz incidente corresponde a la suma de todas las transmisiones observadas en la figura, que consiste en la suma de una serie aritmética que se muestra en la ecuación 3-15.

$$T = \frac{(1-R)(1-R')e^{-\alpha d}}{1-RR'e^{-2\alpha d}} \quad 3-15$$

Para resolver la ecuación 3-15 hay dos posibles aproximaciones:

- 1) Valor del coeficiente de absorción de la película elevado.

En este caso al suponer α de valor alto, se cumple que $1 \gg RR'e^{-2\alpha d}$, por lo que con esta aproximación podremos decir lo siguiente:

$$T = (1-R)(1-R')e^{-\alpha d} \quad 3-16$$

Al tomar esta aproximación asumimos que la contribución a la transmitancia debido a reflexiones internas es despreciable, por lo que los datos de transmitancia obtenidos experimentalmente pueden ser sustituidos directamente en la fórmula (después de haber sido corregidos con la transmitancia del sustrato, asumiendo además que la absorción del mismo es nula).

Dentro de este caso se encuentran dos posibilidades respecto a la reflectancia:

- a) $R \approx R'$; se suponen similares las reflectancias de la superficie aire-película y de la superficie película-sustrato. Es decir $\frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \approx \frac{(n-n')^2 + k^2}{(n+n')^2 + k^2}$

$$T_{\text{exp}} = (1-R_{\text{exp}})^2 e^{-\alpha d} \quad 3-17$$

- b) $R' \approx 0$; se supone la no existencia de reflectancia en la superficie película-sustrato. El índice de refracción de la película sería similar al del sustrato ($n_{\text{vidro}}=1.53$)

$$T_{\text{exp}} = (1 - R_{\text{exp}}) e^{-\alpha d} \quad 3-18$$

- 2) Valor del coeficiente de absorción de la película bajo.

En este caso al suponer α de valor bajo, no se cumple que $1 \gg R R' e^{-2\alpha d}$.

Respecto a la reflectancia se realiza una aproximación considerando las superficies de reflectancia similares. $R \approx R'$. Queda por lo tanto la ecuación 3-15 convertida en la ecuación 3-19 como se presenta a continuación.

$$T_{\text{exp}} = \frac{(1 - R_{\text{exp}})^2 e^{-\alpha d}}{1 - R_{\text{exp}}^2 e^{-2\alpha d}} \quad 3-19$$

En los casos que se estudiarán en los siguientes capítulos se tomará la segunda aproximación como válida ²². Los resultados obtenidos en esta aproximación, tienen una desviación hacia valores negativos que se resuelve generando una siguiente iteración calculando una reflectancia R_2 .

$$R_2 = \frac{R_{\text{exp}}}{1 + T_{\text{exp}}^2 e^{-2\alpha d}} \quad 3-20$$

Con esta nueva reflectancia R_2 se calcula de nuevo el coeficiente de absorción de la película.

$$T_{\text{exp}} = \frac{(1 - R_2)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R_2^2 e^{-2\alpha d}} \quad 3-21$$

La resolución de esta ecuación permite obtener el coeficiente de absorción de la película mediante la resolución de una ecuación de segundo grado. Una vez obtenido el valor del coeficiente de absorción se realiza la representación de $(\alpha h\nu)^n$ frente a la energía (o longitud de onda del haz incidente) para calcular los tipos y energías de las transiciones interbandas teniendo en cuenta que para transiciones permitidas indirectas $n = \frac{1}{2}$ y para transiciones permitidas directas $n = 2$ (Tauc plots) ²³.



Fig. 3-16. Imagen del espectrofotómetro

Se realizan las medidas de espectrofotometría en el Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR Spectrophotometer del Departamento de Energías Renovables del CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas) (Fig. 3-16). Se trata de un espectrofotómetro de doble haz en un rango de 2000 nm a 400 nm, con un intervalo de 1nm y a una velocidad de 240 nm/s. Para ello, se realizan medias de transmitancia y de reflectancia de la muestra sobre un sustrato, y medidas de transmitancia y de reflectancia del propio sustrato. Los sustratos medidos son vidrio y cuarzo. Estas medidas del sustrato son necesarias al dejar el canal de referencia vacío, de tal manera que posteriormente se puedan corregir las medidas realizadas de los materiales depositados en dichos sustratos.

3.6 Caracterización de propiedades térmicas.

3.6.1 Termogravimetría.

Es la técnica que permite conocer la masa de un compuesto en función de la temperatura de una manera controlada mediante rampas lineales de calentamiento, isotermas, etc. El sistema consiste, esencialmente, en una balanza de resolución de μg dispuesta en el interior de un horno dónde puede fluir un gas tanto inerte (N_2 , Ar, etc.) como reactivo ²⁴.

Las curvas de variación de masa con la temperatura ofrecen información de los procesos cinéticos de formación/descomposición de los compuestos investigados (mecanismo, energía de activación). En esta Tesis, se ha utilizado una termobalanza disponible en el SIdI modelo TGA – Q500 (Fig. 3-17) y todos los experimentos se han realizado en un flujo de Argón con rampas lineales hasta temperaturas máximas de $\sim 600^\circ\text{C}$.



Fig. 3-17. Imagen de la termobalanza.

3.6.2 Espectrometría de masas.

La espectrometría de masas es una técnica que permite conocer la composición química de un gas mediante la cuantificación de la relación m/q (masa/carga). Es un instrumento analítico capaz de generar y detectar iones de acuerdo con la relación de masa-carga de los mismos y en consecuencia de medir las presiones parciales de los gases circundantes al ionizador. Así la técnica es muy útil para conocer los productos gaseosos resultantes de la descomposición de un compuesto.



Fig. 3-18. Imagen del Espectrómetro de Masas (MS).

Los gases a analizar se introducen en la cámara de vacío a través del sistema de entrada, mediante un capilar y un gas de arrastre (usualmente argón). La fuente iónica ioniza las partículas neutras del gas a analizar, que son separadas en el filtro de masas (que puede ser un campo magnético o un campo eléctrico) en función de su relación masa/carga. Posteriormente se mide la corriente iónica con un detector de Faraday. El Espectrómetro de Masas (MS) empleado en esta Tesis pertenece al SIdI de la Universidad Autónoma de Madrid siendo el modelo Thermostar de Pfeiffer con filtro cuadrupolar (QDP) (Fig. 3-18). La figura 3-19 muestra un esquema del espectrómetro de masas

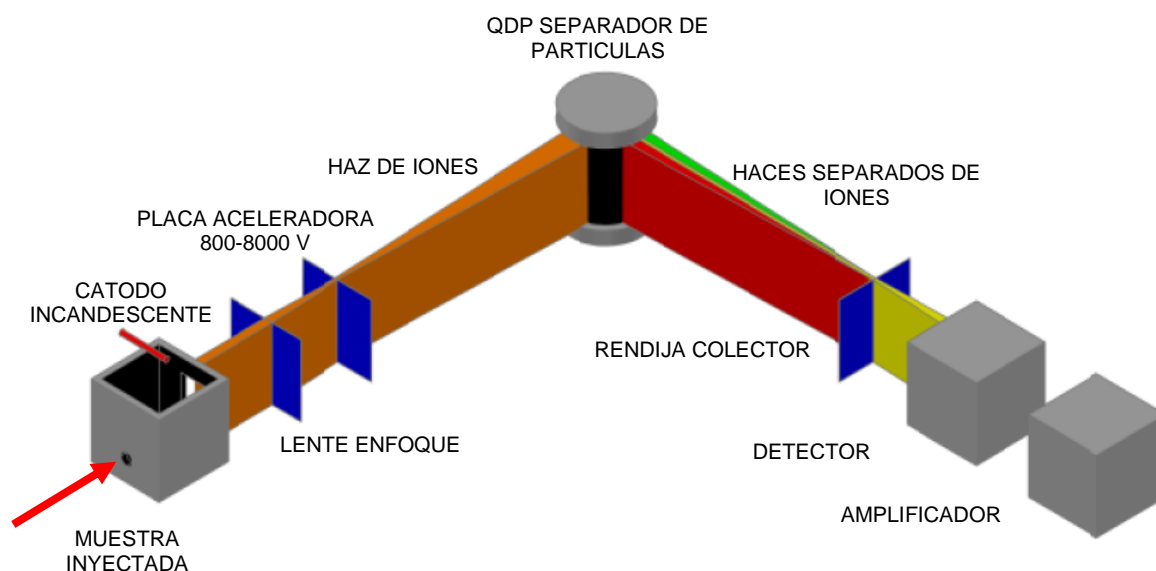


Fig. 3-19. Esquema interno del espectrómetro de masas con filtro magnético.

4 REFERENCIAS

1. Bunshah, R. F. , E. al. *Deposition technologies for films and coatings - developments and applications*. (Unknown, 1982).
2. Dupuy, C. H. S. & Cachard, A. *Physics of Nonmetallic Thin Films*. **14**, (Plenum Press, 1976).
3. Hampson, R. & Walker, R. Vapor Pressure of Palladium. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section a-Physics and Chemistry* **66**, 177–+ (1962).
4. Ferguson, F. T., Gardner, K. G. & Nuth, J. A. Vapor Pressure of Palladium from 1473 K to 1973 K. *J. Chem. Eng. Data* **51**, 1509–1515 (2006).
5. Desai, P. D. Thermodynamic Properties of Iron and Silicon. *J. Phys. Chem* **15**, 967–983 (1986).
6. Langmuir, I. *Phenomena, atoms and molecules: an attempt to interpret phenomena in terms of mechanisms or atomic and molecular interactions*. (Philosophical Library, 1950).
7. Schuegraf, K. k. *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques*. (Noyes Publications, 1988).
8. Bach, H. & krause, D. *Thin Films on Glass*. (Springer, 1997).
9. Pimenta, G. Preparação e Caracterização de películas finas semicondutoras de Pirita. (Universidade Nova de Lisboa, 1995).
10. Ashcroft, N. W. *Solid State Physics*. (Bertrams, 2003).
11. Feldman, L. C. *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*. (Noth-Holland, 1986).
12. Scherrer, P. Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **26**, 98–100 (1918).
13. Azaroff, L. V. *Elements of X-Ray Crystallography*. (McGraw Hill, 1968).
14. Pascual, A. La formación de películas delgadas de sulfuros metálicos investigada mediante medidas in situ de sus propiedades de transporte. (2005).
15. van der Pauw, L. J. A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shapes. *Philips Res. Repst* **13**, 1–9 (1958).
16. Martin, J., Tritt, T. & Uher, C. High temperature Seebeck coefficient metrology. *Journal of Applied Physics* **108**, 121101 (2010).
17. Werheit, H., Kuhlmann, U., Herstell, B. & Winkelbauer, W. Reliable measurement of Seebeck coefficient in semiconductors. *J. Phys.: Conf. Ser.* **176**, 012037 (2009).
18. Ares, J. R. Mecanismo de formación y tipo de conductividad en películas delgadas de pirita. (Universidad Autónoma de Madrid, 2002).
19. Telkes, M. Thermoelectric Power and Electrical Resistivity of Minerals. *M.I.T Solar Energy Conversion Research Project* **26**,
20. de Boor, J. & Schmidt, V. Complete Characterization of Thermoelectric Materials by a Combined van der Pauw Approach. *Adv. Mater.* **22**, 4303–+ (2010).
21. Morales, C. About the errors associated to the van der Pauw's thermic technique. *submitted* (2015).
22. Diaz-Chao, P. Sulfuros de metales de transición en película delgada para aplicaciones termoeléctricas y fotovoltaicas formación y dopaje. (2009).
23. Tauc, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin* **3**, 37–46 (1968).
24. Earnest, C. M. & Measurements, A. C. E.-37 on T. *Compositional Analysis by Thermogravimetry*. (ASTM International, 1988).

Capítulo 3: Desarrollo de un sistema de medida “in situ”, de resistencia eléctrica y coeficiente Seebeck de películas delgadas metálicas durante su sulfuración.

ÍNDICE

1	ESTADO DEL ARTE. MEDIDA DEL COEFICIENTE SEEBECK Y RESISTIVIDAD.....	1
1.1	Medida del coeficiente Seebeck.....	1
1.2	Medida de resistividad.....	3
1.3	Dispositivos de medida.	4
2	REQUERIMIENTOS DEL SISTEMA.	7
3	DETALLES DEL EQUIPO EXPERIMENTAL.....	8
3.1	Descripción del equipo.	8
4	PROCEDIMIENTO DE MEDIDA DURANTE LA SULFURACIÓN.....	11
4.1	Comprobaciones de la medida del sistema.	12
4.1.1	Calibración de termopares.	12
4.1.2	Calibración del sistema.	13
4.2	Fuentes de error.....	15
4.2.1	Efecto de la posición de los termopares en las medidas.....	15
4.2.2	Diferencia de posición entre sensores de temperatura y electrodos de voltaje.....	15
5	VALIDACIÓN DEL SISTEMA A DIFERENTES TEMPERATURAS Y PRESIONES EN PELICULAS DELGADAS METALICAS Y SEMICONDUCTORAS.....	17
5.1	Influencia de la temperatura en las propiedades de transporte en películas delgadas de paladio.....	17
5.2	Propiedades de transporte de películas delgadas metálicas y semiconductoras a temperatura ambiente.....	18
5.3	Influencia de la presión y del tipo de gas en la medida de propiedades de transporte.....	19
6	BONDAD DEL SISTEMA PARA LA TOMA DE MEDIDAS “IN SITU” DURANTE EL PROCESO DE SULFURACIÓN.....	23
7	CONCLUSIONES.	26
8	REFERENCIAS.....	27

1 ESTADO DEL ARTE. MEDIDA DEL COEFICIENTE SEEBECK Y RESISTIVIDAD.

Tal y como se comentó en el Capítulo 1, existe un interés creciente en la investigación de materiales que tengan elevados valores de figura de mérito ZT , para la generación de electricidad a partir de una fuente de calor. Debido a esto es necesario investigar las propiedades de estos materiales que influyen en la obtención de dicho parámetro: Coeficiente Seebeck S , conductividad eléctrica σ y conductividad térmica κ .

$$ZT = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\kappa} T \quad 1-1$$

Es muy usual el análisis de las propiedades de transporte eléctrico que se definen en el numerador de la ecuación anterior, debido, por un lado, a la obtención del factor de potencia ($S^2\sigma$) que representa la parte electrónica en la figura de mérito, y por otro por la mayor dificultad en la medida de la conductividad térmica. Se hace necesario pues la construcción de dispositivos de medida del factor de potencia. En las aplicaciones existentes, el rango de temperatura de trabajo usual de los materiales termoeléctricos es de 300-800 K, por lo que este rango es interesante para la investigación del coeficiente Seebeck y la conductividad eléctrica ¹. Por otro lado, la alta sensibilidad de la resistencia eléctrica y del coeficiente Seebeck a los cambios de estructura y fases del material ², aconseja una observación in situ directa de las propiedades de transporte de las diferentes fases formadas, de tal manera que se pueda determinar cuál de estas fases es de mayor interés para la generación termoeléctrica.

1.1 Medida del coeficiente Seebeck.

La medida del coeficiente Seebeck de un material se realiza mediante el uso de otro material de referencia cuyo coeficiente Seebeck debe conocerse de antemano. Para que exista la menor influencia por parte de este material de referencia a la medida, su coeficiente Seebeck absoluto debe ser lo más constante posible en el rango de temperaturas empleado ³. También es importante que el material de referencia sea estable en las condiciones de la medida, de forma que no reaccione con la atmósfera existente, ni cambie de fase por la temperatura aplicada en el proceso.

Teniendo en cuenta uniones óhmicas e isotérmicas, se define el potencial eléctrico bajo la aplicación de un gradiente térmico como se muestra en la ecuación 1-2.

$$V_{ab}(T_1, T_2) = \int_{T_1}^{T_2} S_{ab}(T) dT = \int_{T_1}^{T_2} [S_b(T) - S_a(T)] dT \quad 1-2$$

Siendo T_1 la temperatura del extremo frío de la muestra y T_2 la temperatura del caliente.

Se diferencian por lo tanto el coeficiente Seebeck relativo de una muestra "a" con respecto al material de referencia "b", que se denomina como S_{ab} , del coeficiente Seebeck absoluto de la muestra "a", S_a , y de la referencia "b", S_b .

Hay dos técnicas usadas para la medida del coeficiente Seebeck: Integral y diferencial ⁴. En el método integral (o de alto gradiente de temperatura) se mantiene uno de los extremos de la muestra a una temperatura fija T_1 y se eleva la temperatura en el otro extremo hasta la temperatura requerida para el análisis, $T_2 = T_1 + \Delta T$ obteniendo un voltaje en la muestra $V_{ab}(T_1, T_2)$. Este método tiene la dificultad de mantener grandes gradientes de temperatura en la muestra, sobre todo si esta tiene alta conductividad térmica o tiene pequeñas dimensiones. Esto puede generar un efecto de estrés térmico en la muestra, de tal manera que pudiera romper. Por último, genera problemas con los errores de medida debidos a ruidos o a cambios en el voltaje de offset que aumenta proporcionalmente al aumento de temperatura ($V_{1OFF} > V_{2OFF}$).

En la ecuación 1-3 se calcula el valor del coeficiente Seebeck, S_m medido, en función del voltaje (ΔV_{21}) y la temperatura (ΔT_{21}) medidas en ambos extremos de una muestra, donde el extremo 1 es el frío y el extremo 2 es el caliente, observándose que existe un error debido al voltaje de offset \mathcal{E} .

$$S_m = \frac{\Delta V_{21}}{\Delta T_{21}} = \frac{(V_2 - V_1)}{(T_2 - T_1)} = \frac{((V_{2S} + V_{2OFF}) - (V_{1S} + V_{1OFF}))}{(T_2 - T_1)} = \quad 1-3$$

$$= \frac{(V_{2S} - V_{1S})}{(T_2 - T_1)} + \frac{(V_{2OFF} - V_{1OFF})}{(T_2 - T_1)} = S + \varepsilon$$

$$S = S_m - \varepsilon$$

1-4

No obstante, en el método integral, en el caso de trabajar con materiales con altos coeficientes Seebeck, se obtienen voltajes altos, por lo que el offset comparativamente es bajo minimizando el error cometido.

En el método diferencial (o de bajo gradiente de temperatura) se calienta la muestra hasta una temperatura media con diferencias de temperatura pequeñas entre los dos extremos, de forma que en uno de los extremos la temperatura es $T_1 = T_0 - \Delta T/2$ y en el otro extremo $T_2 = T_0 + \Delta T/2$. Este método se utiliza en la mayoría de los dispositivos desarrollados para la medida de coeficiente Seebeck a alta temperatura ⁴. La medida diferencial se puede realizar en estado estacionario, cuasi estacionario o transitorio. En estado estacionario el método diferencial da el coeficiente Seebeck realizando una aproximación lineal de la curva $\Delta V/\Delta T$, en una temperatura de muestra estabilizada. Este tipo de medida elimina el voltaje offset al ser el mismo en todo el rango por lo que no se modifica y por lo tanto no aporta al valor del coeficiente Seebeck ($V_{1OFF} > V_{2OFF}$; $\varepsilon = 0$). En la obtención de datos de forma estacionaria el problema existente es el tiempo que hay que dedicar a la estabilización de la temperatura de la muestra para, en ese momento, generar un ciclo de medida aplicando un gradiente de temperatura (y dejando de aplicar), lo que permite leer la curva $\Delta V/\Delta T$. Es por esto que se implementa la medida diferencial en estado cuasi estacionario, y en estado transitorio ⁴.

La medida se puede realizar con 2 puntas midiendo en esta configuración la temperatura y la diferencia de voltaje con solo dos termopares. Otro tipo de medida es la configuración de 4 puntas utilizando además de termopares para obtención de la temperatura, otros electrodos para el voltaje. Usualmente se observa que la medida de 4 puntas da valores de coeficiente Seebeck un 10% mayor que la que se realiza con 2 puntas. El método de 4 puntas genera más errores de medida que el de dos puntas, sobre todo a altas temperaturas ⁵.

Se debe conseguir que los contactos térmicos de termopares no muestren altas resistencias térmicas de contacto ^{5,6}. También es importante que los termopares elegidos no interactúen con la muestra, sobre todo a altas temperaturas. Hay que vigilar la estabilidad química de todos los componentes, en todo el rango de temperaturas de trabajo. Una de las formas de evitar esta posible reacción química del termopar con la muestra es la medida indirecta de tal forma que los bloques en contacto con la muestra generen la diferencia de temperatura. Los voltajes se toman mediante el termopar de forma indirecta sobre estos bloques y no de forma directa sobre la muestra ⁷. Este método introduce el problema de incluir resistencias de contacto eléctricas y térmicas. Otro inconveniente del trabajo a altas temperaturas es el efecto debido a la dilatación térmica de los materiales que pueden modificar las condiciones de contacto térmico de bajas a altas temperaturas ⁶. Se debe conseguir la mejora de los contactos térmicos sin el aumento de la masa del termopar ya que aparecerán errores debido al efecto del dedo frío (que también se produce en el uso de electrodos de excesiva masa), extrayéndose calor a través del termopar o electrodo cuando la muestra se calienta a alta temperatura ⁶. La selección de termopares tipo R y S con Platino se debe valorar en medidas de alta temperatura, al ser este metal reactivo con Pb, Te, Ag, Bi y Sb ⁷. El níquel muestra reactividad con ciertos compuestos termoeléctricos clásicos por lo que debe evitarse dependiendo de los materiales utilizados en el desarrollo del sistema y los compuestos a sintetizar.

Para la mejora de los contactos térmicos entre termopares / electrodos y muestra, es necesario el uso de cierta presión de gas (disminuyendo la resistencia térmica del contacto), pero se debe tener en cuenta que pueden existir afecciones con gases como helio o nitrógeno. Los gases de alta conductividad térmica pueden introducir pérdidas parásitas de calor. Las presiones muy bajas generan valores del coeficiente Seebeck bajos, que se normalizan con cierto nivel de presión dependiendo del tipo de gas ⁵. Las medidas del coeficiente Seebeck en vacío muestran gran incertidumbre ². Las atmósferas más usuales de medida se encuentran desde vacíos de hasta 10^{-6} mbar hasta presiones de diferentes gases cercanas a 1 mbar, siendo los gases más usuales helio y argón ⁷, aunque también existen sistemas que, con pequeñas modificaciones, pueden trabajar en atmósferas reactivas de oxígeno ². Se han desarrollado también dispositivos que trabajan en atmósfera de helio a 1 bar ⁸.

Los comportamientos lineales en las curvas $\Delta V/\Delta T$ indican contactos isotermos, por lo que se puede decir que los comportamientos con cierta histéresis demuestran contactos térmicos de alta resistencia. La mejora de contactos térmicos se puede realizar mediante el uso de grafito que no produce aumentos del voltaje de contacto ^{3, 5}, siendo además el grafito una excelente barrera contra la reacción química entre muestra y electrodos y termopares de medida ⁷. Es el uso del grafito para la mejora del contacto el que establece que medidas con diferentes presiones de gas inerte, o en vacío, no muestran diferencias tal como las comentadas, siendo las medidas similares con una incertidumbre del 2% ⁹.

Una forma de saber la calidad de la medida está en este comportamiento lineal por lo que aproximaciones lineales con coeficientes de correlación lineal menores a 0.999 indican problemas tales como calidad de señal pobre, cambio de voltajes de offset, alteración de la muestra durante el tiempo de la toma de datos. En muchos casos el coeficiente de correlación lineal puede dar una medida de los cambios que se produce en la muestra ⁸. La posición de los sensores de temperatura con respecto a los electrodos de voltaje ^{6, 8} se puede convertir en una de las mayores fuentes de error generando comportamientos no lineales, con histéresis en la medida muy amplias, por lo que el mejor arreglo posible es el que posiciona los electrodos de voltaje y termopares en el mismo punto ¹⁰. El comportamiento no lineal no solo puede apuntar a una medida no correcta de la muestra, o todo lo correcta posible, sino a una variación del coeficiente Seebeck con la temperatura, e incluso a una modificación del coeficiente Seebeck debido a la transformación de la muestra, existiendo y detectando transiciones de fase ⁹. También se observa que la existencia de un flujo de calor parásito dependiente de la diferencia de temperatura entre la muestra y la temperatura del ambiente exterior puede ser una fuente de error ⁵, siendo la causa fundamental de este flujo parásito los caminos posibles existentes por los que se produce fuga de calor.

Se deben tener en cuenta los voltajes que pueden aparecer en la muestra debido a efectos diversos que no corresponden al efecto Seebeck, y que se deben eliminar y si no es posible identificar para poder cuantificar únicamente el voltaje debido al efecto Seebeck. Los voltajes que aparecen más frecuentemente son los de offset tal como se mencionó anteriormente, debidos al voltaje de contacto que aparece entre dos materiales sólidos. Es importante remarcar respecto al voltaje de contacto que, dependiendo del tipo de materiales, pueden aparecer barreras Schottky, por lo que es imprescindible asegurar el contacto óhmico ¹⁰ para tener la seguridad de una medida correcta del material. En las medidas a alta temperatura pueden aparecer voltajes de offset que pueden tener valores que van desde los escasos μV hasta 1 mV, siendo su origen totalmente desconocido pero observado en muchos dispositivos de medida ⁷. La mejor manera de evitar voltajes de offset es realizar medidas diferenciales y hacer aproximaciones lineales de la curva $\Delta V/\Delta T$. Es en estas medidas a alta temperatura donde el contacto eléctrico también se puede modificar debido a las dilataciones térmicas.

Finalmente, para un correcto funcionamiento de los dispositivos de medida se debe calibrar adecuadamente el sistema de medida de temperatura (los termopares) ⁵ y posteriormente realizar una calibración del experimental completo con un material conocido. En el caso de materiales en volumen existen estándar hasta 400 K tales como el material de referencia SRM 3451 del NIST ⁸. En muchos casos la calibración se realiza mediante el uso de metales con coeficientes termoelectrónicos conocidos. En el caso de láminas delgadas hay que enfrentarse a la no existencia de materiales estándar para esta calibración ¹. Dentro de la calibración del sistema se deberá tener en cuenta el control de los calentamientos de horno que con altas corrientes puede generar contribución de campos magnéticos externos a la muestra ⁶.

Respecto a la precisión se tendrá en cuenta las debidas a la medida del voltaje y a la medida de la temperatura, existiendo cuestiones añadidas tal como la imposibilidad de medir ambas magnitudes en el mismo instante. Respecto a los termopares hay que tener en cuenta que la precisión de estos en la medida se encuentra situada en 1 K ⁸.

1.2 Medida de resistividad.

Una de las cuestiones más complejas en láminas delgadas es la realización de contactos eléctricos. Teniendo en cuenta que se debe disponer de un portamuestras para diferentes tipos de muestras, es necesario el empleo de contactos por presión para aportar mayor fiabilidad y flexibilidad al sistema ². Las medidas de resistencia de 4 puntas en láminas delgadas realizadas por presión generan una incertidumbre máxima de 1%. La medida de espesor de la muestra realizada con perfilómetro genera una incertidumbre de 3%, por lo que la incertidumbre de

medida de la conductividad se estima en un 3% ¹. Los contactos por presión más usuales se realizan mediante muelles teniendo en cuenta que no deben perder elasticidad en el proceso para no generar pérdidas de contacto, por lo que se usan muelles de iridio ² o muelles de tungsteno – renio (siempre que no reaccionen con la atmósfera o la muestra) .

La medida de la resistividad debe tener en cuenta las contribuciones debidas al voltaje Seebeck existente así como los efectos Peltier en los contactos de los electrodos. Esta medida se puede realizar mediante el método de 2 o 4 puntas, siendo más usual este último. En la medida de 4 puntas se inyecta una corriente (preferentemente de bajo valor) a través de un par de electrodos y se mide un voltaje en otros dos electrodos diferentes. En el caso particular de muestras con espesores de dimensiones comparativamente menores a las dimensiones que definen su área, el método a utilizar es el definido por van der Pauw, siempre que el espesor no varíe durante la medida ¹¹. El voltaje medido V será igual a la suma del voltaje Seebeck V_s existente en el momento de la medida más el voltaje Óhmico V_r debido a la caída de potencial originadas por el paso de la corriente.

El valor de la resistividad se obtiene con la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{V_r \cdot A}{I \cdot l} \quad 1-5$$

Siendo $V_r = V - V_s$

En la medida de la resistividad se debe tener en cuenta que la inyección de intensidad provoca efecto Peltier, debido al contacto de metal / semiconductor (entre electrodo y muestra) generando la absorción de calor en un contacto y la liberación de calor en el otro, aumentando aparentemente el voltaje Seebeck ⁴. Este efecto Peltier no es deseable por lo que la corriente de inyección debe ser lo más baja posible. En otros casos es interesante observar el uso de métodos de 4 puntas pero con corrientes alternas, para mitigar dicho efecto. Existe un intervalo de tiempo de segundos para la aparición de voltajes de origen térmico debidos a efecto Peltier, lo que permite generar cambios de signo en la corriente que anulen la contribución de efecto Peltier ³. Hay que tener en cuenta que el tiempo de difusión del efecto térmico es alto (1 - 2 segundos) por lo que con tiempos de computación rápidos se puede mitigar el efecto. En muestras que tengan resistividades muy bajas conviene el uso del método de 4 puntas en AC, siendo posible el uso del método de 4 puntas DC en muestras más resistivas, usando tiempos de conmutación y valores de intensidad bajos que eviten este tipo de efectos comentados

1.3 Dispositivos de medida.

En la bibliografía actual encontramos muchos ejemplos de sistemas de medida del coeficiente Seebeck y de la conductividad eléctrica. Es muy usual este tipo de medida conjunta en numerosos rangos de trabajo que vienen determinados por el material a estudiar. Así pues se observan rangos de trabajo con temperaturas máximas cercanas a los 1000 °C ^{2, 3, 4, 12, 13}, así como temperaturas mínimas cercanas a las temperaturas ambiente (RT) ^{5, 6, 12, 13, 18}, no obstante existen ciertos dispositivos con temperaturas más cercanas a las temperaturas del nitrógeno líquido ^{2, 3, 14}.

Las medidas de coeficiente Seebeck, en casi todos los casos, se realizan con termopares para la medida de temperatura, y el voltaje de tal manera que ambas se realizan con dos termopares (4 conductores). El gradiente se genera habitualmente mediante resistencias calefactoras situadas a ambos extremos de la muestra que permiten obtener gradientes de temperatura muy diversos y con diferente signo ⁸. En algún caso se realiza la medida de voltaje mediante otros electrodos situados en un punto cercano a los termopares ⁸. Es muy usual la inclusión de los conductores de termopares en un tubo perforado de alúmina para aislar entre sí los conductores del termopar, así como del portamuestras u otros elementos del dispositivo de medida, y que actúa como pantalla frente a la radiación y barrera para la contaminación química de los termopares. En la selección del tipo de termopares, los más usuales son los de tipo S (Pt / PtRh) que permiten una medida de muy alta temperatura, así como los de tipo K Chromel / Alumel de amplio rango. Solo en uno de los casos observamos termopares envainados usando la vaina para la inyección de corriente para la medida de resistividad.

Las medidas de resistividad más usuales son de tipo 4 puntas con corriente DC, utilizando bajas corrientes. Se observa que la medida obtenida es la resistividad porque se asume en todos los casos que no existe variación de la sección de la muestra a analizar durante la medida. En algún

caso se observa una medida en 4 puntas con corriente AC para evitar aparición de errores de medida debidos a efecto Peltier. La medida van de Pauw no suele ser habitual existiendo solo en uno de los dispositivos, en el que se realiza la conmutación de electrodos de tal manera que se cumple con el requisito para este tipo de medidas.

Se utiliza todo tipo de materiales para el aislamiento de la muestra con el portamuestras, cuarzo, mica, alúmina, nitruro de boro, nitruro de aluminio y Macor®. Los contactos se realizan tanto con presión mediante muelles como con soldaduras mediante pintura de plata o soldadores de plata. Se observa que los muelles o bien se disponen en zonas más frías a las de la muestra o bien se fabrican en materiales como tungsteno o iridio, en ambos casos persiguiendo que no exista pérdida de elasticidad del material en la medida, para no modificar los contactos a lo largo de la misma.

Sin embargo la mayoría de los sistemas publicados en la literatura científica, están diseñados para muestras en volumen y para atmósferas no reactivas (a diferentes presiones). En nuestro caso es necesario diseñar y construir un sistema que permita obtener el coeficiente Seebeck y la resistencia en películas delgadas y en una atmósfera reactiva. Bajo estas condiciones como se observa en la Tabla 1-1 existe un número muy limitado de sistemas y ninguno de ellos diseñado para trabajar en atmósfera de azufre, siendo inexistentes los sistemas para medida de lámina delgada en atmósferas reactivas. A continuación las tablas 1-1, 1-2 y 1-3 que muestran las características principales de los diferentes dispositivos de medida del coeficiente Seebeck y de la resistividad publicados en diversas revistas científicas.

Referencia	Muestra	Portamuestras	Rango T (°C)	ΔT (°C)	Medidas	Atmósfera
1986 Roberts ¹⁵	Lamina Delgada	Alúmina/Cuarzo	RT/1000	30-300	S, ρ	Gas Inerte
1988 Poumellec ¹²	Lamina-Óxidos	Cuarzo	RT/1100	5	S, ρ	Argón
2001 Burkov ²	Bulk/Thin Films	Mica	-170/1030	5-20	S, ρ	Gas inerte /O ₂ /Vacío
2005 Zhou ³	Bulk	Alúmina	RT/1030	1-8	S, ρ	Vacío 6.10 ⁻⁶ mbar
2010 D'Angelo ¹⁶	Bulk	Alúmina	RT-1000	1	S, ρ	Vacío 2.10 ⁻⁵ mbar
2011 Iwanaga ⁷	Bulk	Nitruro de Boro	RT/930	10-20	S	Gas Inerte
2011 Ravichandran ¹	Thin films	Nitruro de Boro/Zirconia	RT/480	6	S, ρ	Vacío 5.10 ⁻⁵ mbar
2012 Byl ¹⁷	Bulk	Alúmina	RT/930	5	S, ρ	Vacío/Oxígeno (10 ⁻⁴ to 1 bar)
2012 Böttger ⁹	Bulk	Cristal/Alúmina	RT/350	6	S, ρ	Vacío 10 ⁻⁵ mbar/ Gas inerte
2013 Guan ¹⁴	Bulk	Nitruro de Boro	-173/330	3-4	S, ρ	Vacío 5.10 ⁻⁵ mbar
2013 Rouleau ¹⁸	Bulk	Macor/Alúmina	RT/730	2	S, ρ	Gas inerte (Argón)
2013 Martin J ⁵	Bulk	Nitruro de aluminio	RT/630	3	S, ρ	Vacío 10 ⁻⁴ mbar/ Gas inerte
2013 de Boor ⁸	Bulk	Nitruro de Aluminio (shapal)	RT/730	6	S, ρ	Vacío 10 ⁻⁵ mbar/ Gas inerte 1 bar
2014 Schrade ¹⁹	Bulk	Alúmina	RT/1050	1-10	S, ρ	Gas Inerte /Oxígeno (10 ⁻⁴ to 1 bar)
2014 Gunes ⁶	Bulk	Alúmina	RT/730	5-10	S, ρ	Vacío/Gas inerte
2015 Mishra ¹³	Bulk	Inconel	RT/ 1170	2-10	S	Aire

Tabla 1-1.Sistemas experimentales en bibliografía. Condiciones generales.

Referencia	Coeficiente Seebeck	Medida Voltaje	Material electrodo voltaje	Error medida	Contacto
1986 Roberts ¹⁵	Diferencial (4 puntas)	Electrodo	Acero inoxidable	No se define	Presión muelle
1988 Poumellec ¹²	Diferencial (4 puntas)	Electrodo	Conductor Platino	$\pm 1.5 \mu\text{VK}^{-1}$	Presión muelle
2001 Burkov ²	Diferencial (4 puntas)	Termopar	Conductor Platino	4%	Presión muelle
2005 Zhou ³	Diferencial (4 puntas)	Electrodo	Niobio	0.3%	Presión muelle/grafito
2010 D'Angelo ¹⁶	Diferencial (2 puntas)	Termopar S	Conductor Platino	5%	Soldadura con pasta de platino
2011 Iwanaga ⁷	Diferencial (4 puntas)	Termopar S o R	Conductor Platino	5-10%	Presión muelles/grafito
2011 Ravichandran ¹	Diferencial (2 puntas)	Termopar K	Conductor Alumel	No se define	Soldadura pintura de plata
2012 Byl ¹⁷	Diferencial (4 puntas)	Electrodo	Platino	5%	Soldadura con pasta de platino
2012 Böttger ⁹	Diferencial (2 puntas)	Termopar K	Conductor Alumel	10%	Presión muelle/grafito
2013 Guan ¹⁴	Diferencial (2 puntas)	Termopar T	Conductor Cobre	$\pm 1 \mu\text{VK}^{-1}$ -10%	Soldadura pintura de plata
2013 Rouleau ¹⁸	Diferencial (4 puntas)	Termopar N	Conductor Nicrosil	3%	Presión/, taladro
2013 de Boor ⁸	Diferencial (4 puntas)	Termopar N	Vaina Inconel	5%	Presión muelle/grafito
2014 Schrade ¹⁹	Diferencial (4 puntas)	Termopar S	Conductor Platino	3%	Presión muelle

Tabla 1-2.Sistemas experimentales en bibliografía. Medida del Coef. Seebeck.

Referencia	Resistencia	Material electrodo	Precisión
1986 Roberts ¹⁵	4 puntas DC	Acero inoxidable	No se define
1988 Poumellec ¹²	4 puntas DC	Platino	No se define
2001 Burkov ²	4 puntas DC	Platino	2-7%
2005 Zhou ³	4 puntas AC	Niobio	1%
2010 D'Angelo ¹⁶	4 puntas AC	Platino	5%
2011 Ravichandran ¹	4 puntas DC / van der Pauw	Tungsteno	No se define
2012 Byl ¹⁷	4 puntas DC	Platino	5%
2012 Böttger ⁹	4 puntas AC / van der Pauw	Tántalo	2%
2013 Guan ¹⁴	4 puntas DC	Cobre	No se define
2013 Rouleau ¹⁸	4 puntas DC / van der Pauw	Platino	1%
2013 de Boor ⁸	4 puntas AC	Carburo tungsteno	<3%
2014 Schrade ¹⁹	4 puntas DC / van der Pauw	Platino	3%

Tabla 1-3.Sistemas experimentales en bibliografía. Medida de la resistividad.

2 REQUERIMIENTOS DEL SISTEMA.

Para desarrollar películas delgadas de sulfuros para aplicaciones termoeléctricas se debe construir un sistema experimental capaz de medir las propiedades de transporte (coeficiente Seebeck y resistividad) bajo ciertas condiciones (atmósfera de azufre a temperatura moderada), que debe tener en cuenta que el uso de atmósferas de azufre provoca condensaciones de este gas en el sistema. Por lo tanto la temperatura ambiente deberá estar medida con precisión para evitar este tipo de problemas. Es precisamente la temperatura, así como la presión del azufre los que determinan la concentración de diferentes especies de azufre (S_8 , S_7 , S_6 , S_5 , S_4 , S_2) (Apéndice I) por lo que su control permitirá realizar sulfuraciones basadas en mayor contenido de una u otra especie, para estudiar la influencia en la sulfuración de la presencia mayoritaria de dichas especies ²⁰.

Esta medida bajo atmósfera reactiva de azufre, debido al alto poder de corrosión a bajas presiones de gas y bajas temperaturas, obliga a medir con termopares que dispongan de vaina de protección, para evitar las transformaciones del propio material del termopar, generando una medida errónea de la temperatura. Por esto se debe disponer de una medida de voltaje de la muestra que no venga proporcionado por el propio termopar, mediante electrodos independientes que dispongan del suficiente volumen para que su resistencia no se vea alterada en el proceso de sulfuración. Esta configuración, como se ha comentado, genera problemas de medida y por lo tanto incertidumbres que deben ser definidas.

En el grupo de investigación MIRE se han desarrollado a lo largo de los últimos años varios sistemas de medida de propiedades de transporte de láminas delgadas de metales y semiconductores ^{21, 22, 23, 24}, siendo el sistema presentado en el actual capítulo, un nuevo sistema con las mejoras necesarias para la medición de dichas propiedades en condiciones de temperatura y presión controlada en películas depositadas en sustratos no conductores (vidrio y cuarzo). El rango de espesores de las láminas delgadas se encuentra entre decenas de nanómetros a micrómetros, siendo las dimensiones típicas de los sustratos de 25 x 10 x 1mm³. El rango de temperatura de trabajo comprende desde temperatura ambiente (RT) hasta 400°C bajo atmósfera de azufre o de gas inerte (helio, argón) con presiones máximas de 1 bar.

3 DETALLES DEL EQUIPO EXPERIMENTAL.

3.1 Descripción del equipo.

El equipo comprende 6 componentes: (i) portamuestras, (ii) electrodos de inyección de corriente, termopares y electrodos de medida de voltaje (iii) ampolla de vidrio y calefactor externo, (iv) ampolla de azufre, (v) horno de muestra, horno de azufre, medidores de vacío, y conexiones de gas y (vi) multímetros y fuente de corriente de inyección.

El portamuestras se muestra en la figura 3-1. Está fabricado en Macor® (cerámica que aísla eléctricamente pero cuya conductividad térmica es de un valor relativamente alto para este tipo de materiales), siendo su utilidad no solo la de apoyar la muestra sino la de guiar los electrodos y termopares hacia la misma. La lámina delgada se sitúa sobre el portamuestras el cual contiene seis perforaciones por los cuales los electrodos se conducen hasta la cara inferior de la muestra donde hacen contacto con la lámina delgada.

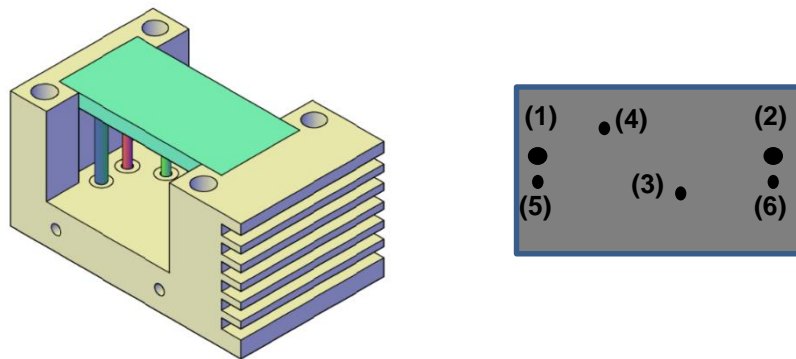


Fig. 3-1. Portamuestras de Macor® y situación de contactos sobre la película.

Dos electrodos (sensor 1 y sensor 2 en figura 3-1) del sistema son para la medida del voltaje, tanto para la medida del voltaje Seebeck como para la medida del voltaje Óhmico. El material de fabricación de estos electrodos es AISI 304 (acero inoxidable de alta resistencia en atmósferas corrosivas), siendo los electrodos dos barras de longitud 210 mm y diámetro de 2 mm. La separación entre los electrodos es de 18 mm. Dos electrodos de las mismas dimensiones y material (sensor 3 y sensor 4 en figura 3-1) se incluyen en el sistema para realizar la inyección de corriente necesaria para la medida de voltaje óhmico. Los contactos sobre la lámina de estos cuatro electrodos se realizan mediante muelles, que permiten cierta elasticidad al existir movimiento de las barras por modificación de la temperatura evitando el arrastre de material en la lámina. Para asegurar la presión del contacto a alta temperatura, los muelles no son suficientes al perder elasticidad y por lo tanto paulatinamente disminuir la presión sobre la muestra, según se aumenta la temperatura, por lo que se colocan otros muelles en el lado de baja temperatura de las barras de medida, de tal manera que no se pierda dicha presión.

La medida de temperatura de la muestra se realiza con dos termopares tipo K (Chromel-Alumel) que se encuentran en el interior de una vaina de protección de Inconel 600 (material apto para ambientes sulfurosos por debajo de 550 °C, ambientes corrosivos y con alta resistencia a oxidación), que tienen una longitud de 210 mm y un diámetro de 1.5 mm, que se encuentran físicamente en contacto con la superficie de la lámina (son los electrodos 5 y 6 que se observan en la figura 3-1 que corresponden a la temperatura fría- T_c y a la temperatura caliente- T_h). Se usan termopares envainados para evitar alteraciones de los mismos en la atmósfera altamente reactiva de azufre. Los termopares de medida de muestra cumplen además una función estructural ya que actúan como soporte del portamuestras contando en la base de dicho portamuestras de unos tornillos pasantes que actúan como prisioneros de los termopares comentados.

Como se observa en la figura 3-1, la distancia entre los termopares y los electrodos de voltaje es de 5 mm, siendo la menor posible para evitar efectos debidos a la diferencia de posición. La mínima distancia entre los electrodos de voltaje y termopares viene determinada por los diámetros de los electrodos (2 mm) y la rigidez al mantenerse todos los sensores en la misma posición durante la medida. La distancia entre ambos termopares es de 18 mm, para poder medir correctamente la temperatura caliente y fría de la muestra

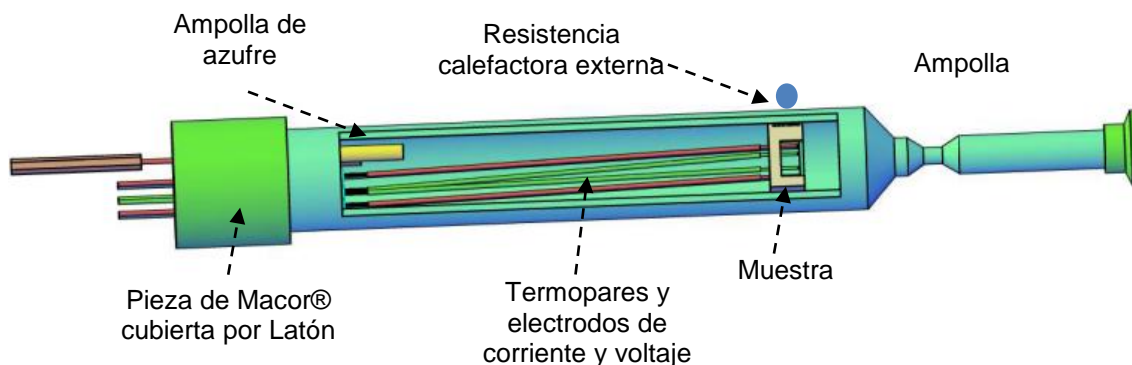


Fig. 3-2. Ampolla de vidrio y portamuestras. Esquema general.

Se instala un tercer termopar con vaina de protección y tipo K, que se dispone con una longitud de 30 mm y un diámetro de 1.5 mm, para la medida de la temperatura del azufre y que se sitúa en el interior de una pequeña ampolla que contiene la fuente de azufre (Fig. 3-2). Esta ampolla cuenta con un dispositivo de actuación externo que permite la rotura de la misma y por lo tanto el inicio del proceso de sulfuración bajo condiciones precisas de temperatura de muestra y presión de azufre. El control de la presión de azufre se ajusta con la temperatura aplicada en la zona de dicha ampolla.

Todos los termopares están referenciados a una temperatura absoluta obtenida por un circuito integrado AD-590 instalado en la unión fría (conexiones de los termopares con los cables de cobre del sistema de medida) que se encuentra debidamente aislada térmicamente. Los sensores se conectan a los electrómetros (Keithley mod. 197 y mod. 187) y a la fuente de corriente (Keithley mod.2400) que se comunican con el PC mediante la interfaz RS-232. Para la adquisición de datos se desarrolla un programa en Labview.

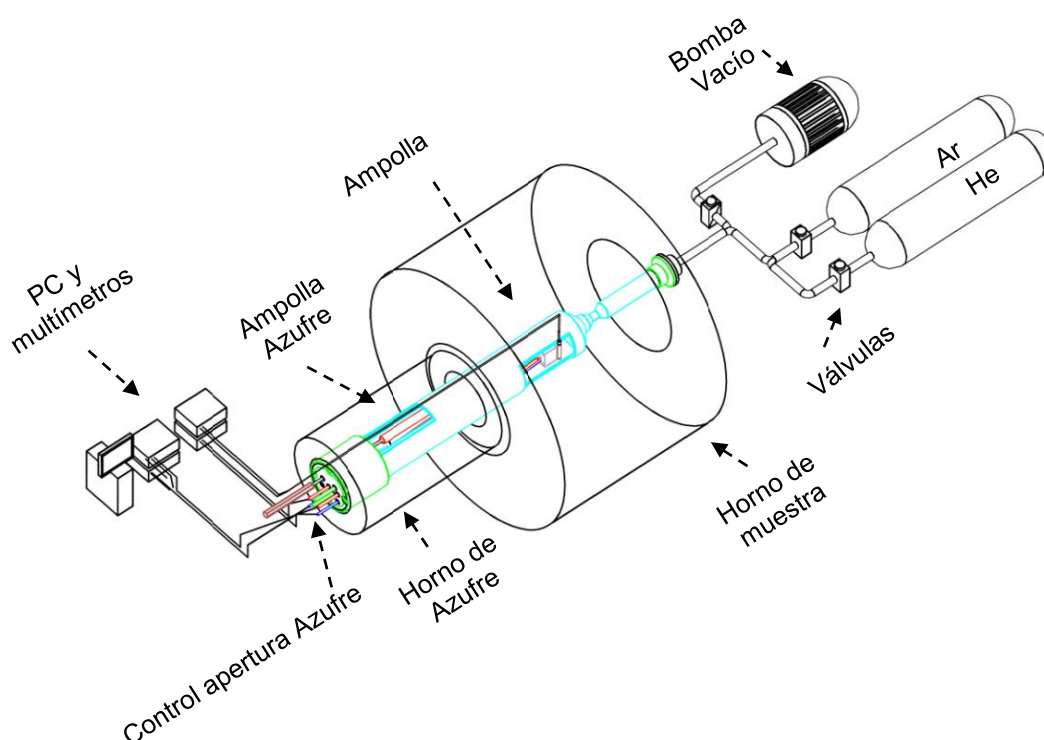


Fig. 3-3. Esquema del Sistema Experimental.

El portamuestras y la ampolla de azufre se sitúan en el interior de una ampolla de cristal tal como se observa en la figura 3-2. Esta ampolla de cristal se introduce en el interior de dos hornos situados en serie con 250 W y 1900 W, de tal manera que la zona de muestra se sitúe en el interior del horno mayor, que controla la temperatura de muestra, y la zona de la ampolla de azufre en el interior del horno menor, que controla la temperatura de azufre y por ende la presión

de dicho gas. El control de ambos hornos se realiza con sendos módulos de control de temperatura Eurotherm Mod. 818 capaces de producir velocidades de calentamiento desde 5 a $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ y generar temperaturas en el interior de la ampolla hasta 400°C . El esquema del sistema experimental se puede observar en la figura 3-3.

Para provocar en la muestra la diferencia de temperatura necesaria para medir el coeficiente Seebeck, se cuenta con una resistencia eléctrica calefactora externa (Thermya mod. Firerod) de potencia $P_{\text{max}}=5\text{ W}$, que se sitúa en contacto con la pared exterior de la ampolla de cristal. Para alimentar a esta resistencia se controla la corriente que la atraviesa mediante una fuente Keithley mod.277.

La medida se realiza mediante los multímetros descritos en el Capítulo 2, así como con un ordenador dotado de una tarjeta National Instruments NI 6023 de adquisición de entradas analógicas de voltaje en el rango de -5 V a $+5\text{ V}$. La medida de temperatura de los termopares se trata anteriormente en una tarjeta de amplificación de voltaje para obtener valores que sean suficientes para realizar la adquisición de voltajes. La medida de temperatura ambiente absoluta que proporciona el circuito integrado AD590 se recoge en la tarjeta NI, mediante una tarjeta de conversión de valores de corriente de 1 nA/K a valores de voltaje, que dispone de una resistencia variable para calibración del circuito. Los voltajes e intensidades de medida de los multímetros se recogen en la tarjeta NI desde las salidas de ambos multímetros a valor analógico de voltaje de rango $-2/+2\text{ V}$. Estas medidas se realizan durante el experimento de sulfuración completo.

La operación a llevar a cabo durante la sulfuración de muestras consiste en los siguientes pasos: Se produce vacío en la ampolla de cristal con una bomba de vacío rotatoria (Edwards mod. RV3) y se introduce gas inerte en el interior ($0.5\text{ mbar} < P < 1\text{ bar}$). Posteriormente la ampolla se sella mediante soplete en la zona de la ampolla dispuesta para ello (un estrechamiento situado entre la zona del portamuestras y la conexión a la toma del sistema de presión-vacío), y se incrementa la temperatura del azufre T_s y la temperatura de la muestra T_m hasta el valor requerido, mediante los hornos. Una vez la temperatura de los hornos se estabiliza en la temperatura requerida, se procede a la apertura de la muestra de azufre actuando sobre el aplicador exterior, iniciándose el proceso de sulfuración de la muestra.

4 PROCEDIMIENTO DE MEDIDA DURANTE LA SULFURACIÓN.

Para medir el coeficiente Seebeck se aplica una intensidad en la resistencia calefactora de tal manera que se genera una diferencia de temperatura ($T_h - T_c$) en la muestra (medida con los termopares (5) y (6)) y se mide el voltaje (V_s) con los sensores (1) y (2) tal como se observa en la figura 4-1. Esta diferencia de temperatura ($5 - 8^\circ\text{C}$), se mantiene constante a lo largo del tiempo (medida de coeficiente Seebeck instantáneo S) excepto en el momento de ejecución de ciclos de medida (que se suelen realizar cada 50°C de incremento de temperatura de la muestra en el calentamiento de la misma, o cada 30 minutos en el proceso de sulfuración), de tal manera que estos ciclos de medida con variación de la diferencia de temperatura proporcionan la medida diferencial del coeficiente Seebeck. Estas medidas se definen como método instantáneo y diferencial basados en la disposición de 4 puntas. En el método diferencial se recogen cerca de 30 a 50 puntos obteniendo el valor de coeficiente Seebeck mediante la aproximación de la pendiente de la curva $\Delta V_s - \Delta T$. El coeficiente Seebeck instantáneo se obtiene midiendo un solo punto S , tal como se comentó anteriormente, manteniendo la diferencia de temperatura a lo largo de la lámina constante. Este método permite observar cambios muy rápidos del coeficiente Seebeck en el material mientras la temperatura de la muestra va cambiando.

El criterio de Telkes es el que se toma en ambas medidas, respecto al signo del coeficiente Seebeck, siendo el signo de S debido al signo de los portadores de carga: positivo para muestras tipo “p” y negativo para muestras tipo “n”. En ambos casos el coeficiente Seebeck obtenido es relativo y no absoluto siendo el material de referencia el de los electrodos que es acero inoxidable AISI-304.

En una primera etapa se mantiene abierto el circuito de intensidad de tal manera que el voltaje medido únicamente corresponde del debido al efecto Seebeck V_s .

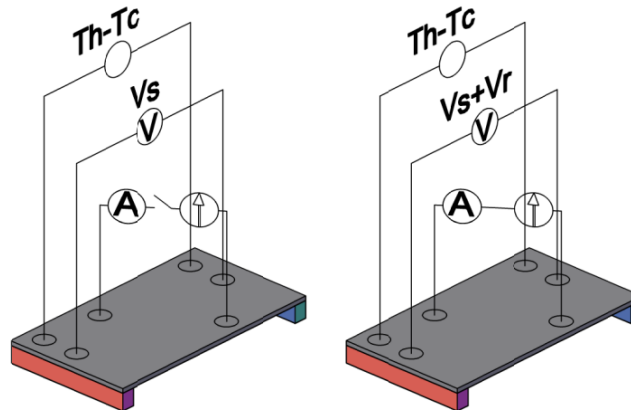


Fig. 4-1. Esquema de medida.

En una segunda etapa, para medir la resistencia de la muestra, se inyecta por los electrodos de corriente (3) y (4) de la figura 3-1 (b), una intensidad, que puede variar entre mA y μA (usualmente este último valor para evitar efectos Peltier en la medida) que se aplica durante 1 segundo. La medida de voltaje ($V_s + V_r$) se realiza en los electrodos (1) y (2). A esta medida se le sustrae el valor de voltaje Seebeck (V_s) medido en la etapa anterior, y se obtiene posteriormente el voltaje debido a la resistencia (V_r). Se hace notar en este punto que el sistema no mide las resistividades de los materiales directamente. No obstante el sistema se puede usar con materiales sin procesos de sulfuración, para medir simplemente las propiedades transporte del mismo en función de la temperatura, y en este caso si podríamos hablar de una medida de resistividad siempre que se conozca el valor del espesor de la muestra.

En el caso de materiales con alta resistividad la intensidad inyectada deberá situarse en el rango de los μA , siendo posible trabajar en el rango de mA de inyección de intensidad en caso de que los materiales a medir sean metales, determinando el carácter de la muestra la cantidad de intensidad a inyectar. La curva I-V suministra información sobre la calidad de los contactos (en nuestro dispositivo la regresión lineal tiene una precisión de 99.99%) además de la resistencia de la lámina.

Las medidas de resistencia se realizan con la inyección usando una onda cuadrada (paso de primera a segunda etapa) con valor de frecuencia $\nu=0.1-1$ Hz. Esta frecuencia determina el tiempo entre pulsos de inyección de intensidad (pasos de 0 a 1 y viceversa).

Debido a que la fuente de corriente puede suministrar valores de intensidad mA y μ A y el multímetro es capaz de medir voltajes en el rango de μ V a V, los valores de resistencia se pueden encontrar en un rango muy amplio. Habitualmente los valores de resistencia se encuentran entre Ω y decenas de k Ω dependiendo del espesor de la muestra y de la naturaleza del material. El valor de resistividad se obtiene de la ecuación 4-1 siempre que el espesor de la muestra no varíe durante la medida

$$\rho = \frac{V_r \cdot A}{I \cdot L} \quad 4-1$$

4.1 Comprobaciones de la medida del sistema.

4.1.1 Calibración de termopares.

La calibración de la medida de termopares se realiza mediante la transformación del voltaje ofrecido por los mismos, a valores de temperatura. La temperatura de la unión fría (en conexión con conductores de cobre) se controla con un circuito AD-590 que proporciona un valor de la temperatura absoluta del medio en el que se realiza la conexión. Este medio está totalmente aislado para que no sufra variaciones bruscas de temperatura que puedan alterar a la medida.

Para obtener el valor de temperatura de los termopares se observa que existen varias fórmulas a utilizar en la adquisición de datos. En nuestro caso observamos las fórmulas de conversión propuestas por los fabricantes de sistemas de medida y adquisición de datos, Keithley y National Instruments, para la obtención de la temperatura a partir de una medida de voltaje de un termopar.

Keithley proporciona la siguiente formula de conversión:

$$T = 0.00139 \cdot (V \cdot 10^{-3})^3 - 0.0907 \cdot (V \cdot 10^{-3})^2 + 25.584 \cdot (V \cdot 10^{-3}) - 2.038 + T_{AMB} \quad 4-2$$

National Instruments proporciona la siguiente formula de conversión

$$T = V \cdot \left((2.508355 \cdot 10^{-2}) + V \cdot \left((7.860106 \cdot 10^{-8}) + V \cdot \left((2.503131 \cdot 10^{-10}) + V \cdot \left((8.31527 \cdot 10^{-14}) + V \cdot \left((-1.228034 \cdot 10^{-17}) + V \cdot \left((9.804036 \cdot 10^{-22}) + V \cdot \left((-4.41303 \cdot 10^{-26}) + V \cdot (1.057734 \cdot 10^{-30}) + V \cdot (-1.052755 \cdot 10^{-35}) \right) \right) \right) \right) \right) \right) \right) \right) \right) + T_{AMB} \quad 4-3$$

Se comparan a continuación las medidas realizadas de voltaje (microvoltios) con las conversiones de Keithley y National Instruments con los valores de las tablas de referencia internacionales que se pueden obtener de la norma IEC 584.1:1995, en la zona de trabajo usual (Fig. 4-2).

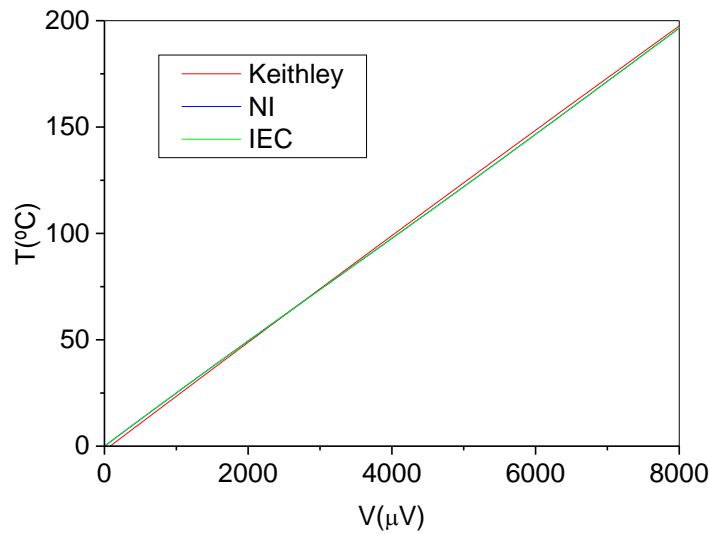


Fig. 4-2. Conversión voltaje - temperatura según los diferentes métodos.

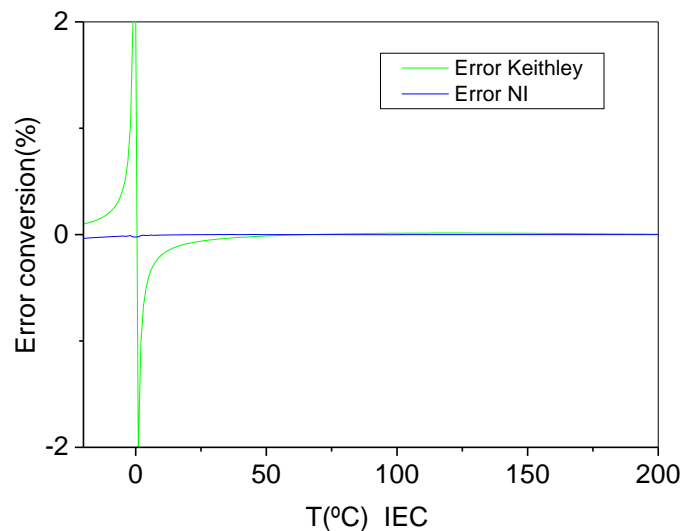


Fig. 4-3. Errores según los diferentes métodos de conversión de medida de temperatura con los termopares.

Tal como se observa en la figura 4-3 las fórmulas de conversión de Keithley inducen a mayores errores de medida respecto a lo expresado en la norma IEC 584.1:1995 en valores cercanos a 0 °C, llegando a valores de error próximos al 2%. Se utiliza por lo tanto, la fórmula de conversión de medida de voltaje de termopares recomendada por National Instruments para la obtención de medidas de temperatura de la muestra.

Una vez seleccionada la fórmula de conversión se realiza una calibración del sistema de medida de temperatura fijando dos temperaturas. Se realiza en un primer lugar una mezcla de agua-hielo determinando la temperatura de 0°C, en la que se introducen los termopares y se realiza la medida. Posteriormente se introducen estos mismos termopares en agua hirviendo anotando la medida de presión que determina la temperatura de ebullición en función de dicha presión. Con la medida realizada se corrige en el programa de adquisición de datos las curvas obtenidas.

4.1.2 Calibración del sistema.

Tal como se comentó anteriormente, no existen materiales estándar de referencia para medidas de coeficientes Seebeck en láminas delgadas, por lo que se realizan medidas de materiales que existan en bibliografía y que muestren alta estabilidad y baja corrosión y oxidación. En este caso

se elige como material de referencia el paladio. Se dispone de una lámina de paladio (Goodfellow pureza 99%) de $25 \times 12.5 \times 0.2 \text{ mm}^3$ bajo una presión residual de 1 mbar de aire. Se realizan las medidas del coeficiente Seebeck mediante los dos métodos descritos anteriormente: (i) Método diferencial de medida del coeficiente Seebeck, evaluando la pendiente de la curva $\Delta V_S - \Delta T$, manteniendo la temperatura de la muestra constante ($\Delta T \ll T$) y (ii) Medida instantánea del coeficiente Seebeck con "medida en un único punto" (S_i) que se obtiene manteniendo la diferencia de temperatura en la lámina, mientras la temperatura media de la muestra va cambiando.

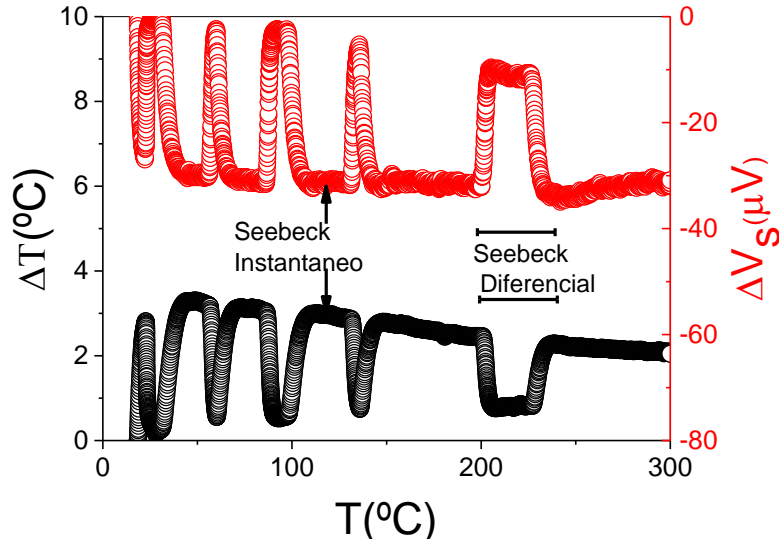


Fig. 4-4. ΔV_S y ΔT de una lámina de paladio a diferentes temperaturas.

En las figura 4-4 se muestra la curva ΔV_S y ΔT en función de la temperatura de la muestra (T) en un rango entre temperatura ambiente y 300 °C. La velocidad de calentamiento de la muestra empleada es de 40°C/h. Se observan dos intervalos indicados en la figura: los relacionados con la medida diferencial del coeficiente Seebeck y los relacionados con la medida instantánea del coeficiente Seebeck.

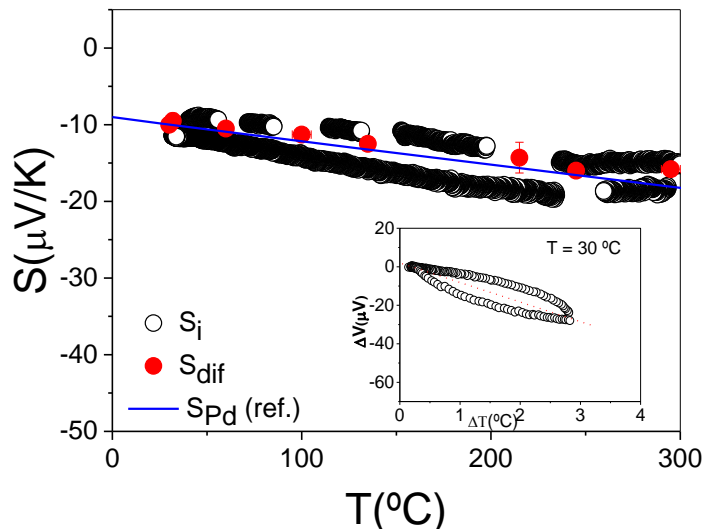


Fig. 4-5. Influencia de la temperatura en el valor de S (instantáneo y diferencial) de una lámina de paladio. Ref. ²⁵.

La figura 4-5 muestra la influencia de la temperatura de la muestra en el valor del coeficiente Seebeck diferencial S y del instantáneo S_i . Se observa que S disminuye desde $-10 \pm 1 \text{ } \mu\text{VK}^{-1}$ hasta $-15 \pm 1 \text{ } \mu\text{VK}^{-1}$ mientras que la temperatura aumenta desde temperatura ambiente (RT) hasta

300 °C. Tal como se observa en la figura hay evidentes diferencias entre los dos métodos de medida (<10%). Los valores obtenidos son prácticamente idénticos a los observados en las medidas publicadas realizadas con paladio en volumen ²⁵ (línea continua de la figura) que confirma un adecuado comportamiento del sistema de medida. En la figura insertada en el recuadro de la figura 4-5 se muestra la curva $\Delta V_S - \Delta T$ obtenida a 30°C que confirma un comportamiento lineal del termovoltaje. Se observa una cierta histéresis en la medida que puede ser atribuida a la existencia de la no despreciable diferencia de temperatura a lo largo de la dirección ortogonal de la muestra²⁶.

4.2 Fuentes de error.

4.2.1 Efecto de la posición de los termopares en las medidas.

El diámetro de los termopares utilizados es alto (1.5 mm), comparado con los dispositivos encontrados en el mercado, al tener que contar con termopares envainados que tienen como función el soporte del portamuestras. Se estudia por lo tanto cuales son los posibles efectos de dedo frío, ejercido por los termopares, realizando una comparación de las medidas de coeficiente Seebeck con los termopares de 1 mm con respecto a las medidas realizadas con los termopares de 1.5 mm. Para la realización de esta medida se disponen termopares de 1.5 mm en la posición (5) y (6) de la figura 3-1 y termopares de 1 mm en la posición (1) y (2) de dicha figura. Las comprobaciones se realizan sobre una lámina delgada en sustrato de vidrio. Se observa en la figura 4-6 el proceso de vacío de la ampolla en la que se realiza la medida, aplicando vacío a los 4 minutos del inicio de la medida, bajando la presión hasta valores de 10^{-3} mbar en el minuto 10. A bajas presiones las medidas son similares, siendo la presión a partir de la cual se observan diferencias entre medidas de 10 mbar (tiempo 4.5 minutos desde el inicio de vacío), por lo que en el sistema descrito se trabajará con presiones de 1 mbar o con vacíos de 10^{-3} mbar.. Se determina por lo tanto que trabajando con las condiciones de presión comentadas el efecto de dedo frío esta optimizado con los termopares utilizados, aunque no es posible eliminarlo de forma absoluta.

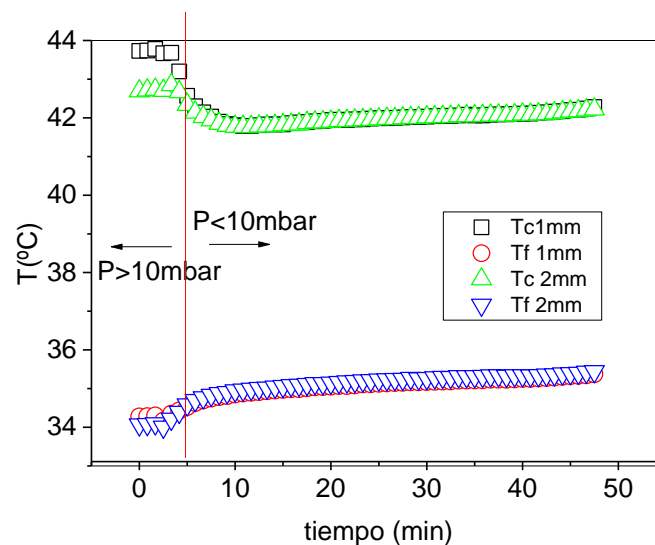


Fig. 4-6. Medida de temperatura con termopares de diferente diámetro durante el proceso de vacío.

4.2.2 Diferencia de posición entre sensores de temperatura y electrodos de voltaje.

Otro de los problemas que se podrían presentar en el sistema de medida, es debido a la diferente posición de los termopares y los electrodos de voltaje. En el sistema se trata de minimizar este efecto situando dichos electrodos a la misma distancia de la fuente de calor, considerando que el gradiente de temperatura es idéntico en cualquier sección que se realice a la muestra, en la dirección de la conducción de calor. Para comprobar este hecho se realiza una medida simultánea de dos coeficientes Seebeck sobre una lámina delgada de paladio sobre sustrato de vidrio. El primero se obtiene con la medida de voltaje de electrodos diferentes a los termopares, y el segundo con la medida de voltaje usando las vainas de los propios termopares

como electrodos (siendo cercana a la posición de medida del termopar que se encuentra en el interior de la vaina con una distancia menor a 0.5 mm).

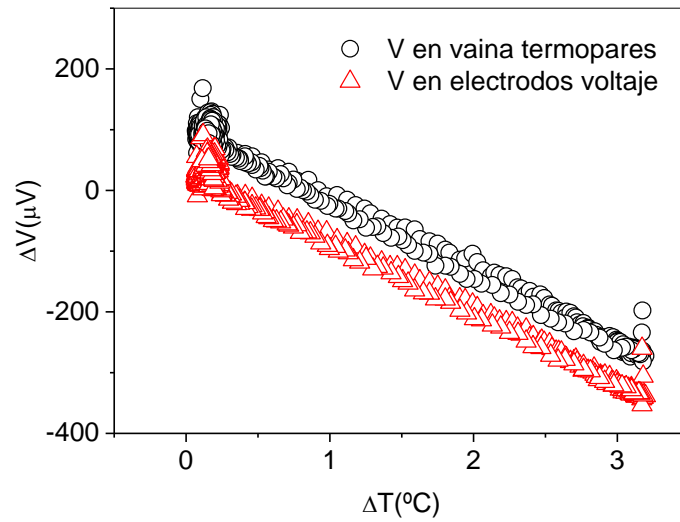


Fig. 4-7. Medida de coeficiente Seebeck en diferentes posiciones de los sensores de voltaje.

Como se observa en la figura 4-7 el coeficiente Seebeck (la pendiente de la recta) es prácticamente el mismo por lo que se determina que la temperatura existente en la posición de los electrodos es la misma que la que hay en la posición de los termopares. No obstante la situación del termopar en el interior de la vaina no asegura la posición exacta de medida de temperatura en el punto de medida de voltaje. Se considera que las variaciones de posición no afectan al coeficiente Seebeck en valores mayores al 10% que es un margen de error usualmente aceptado.

5 VALIDACIÓN DEL SISTEMA A DIFERENTES TEMPERATURAS Y PRESIONES EN PELÍCULAS DELGADAS METÁLICAS Y SEMICONDUCTORAS.

Una vez realizadas las comprobaciones de errores y la calibración del sistema en una lámina de paladio, se realizan medidas sobre diversos materiales metálicos y semiconductores. Los materiales de prueba son paladio, pirita (FeS_2) y sulfuro de paladio (PdS) en película delgada. Las películas metálicas de hierro (Goodfellow, polvo Fe, pureza 99%) y Pd (Goodfellow, lámina de paladio, pureza 99%) se preparan mediante evaporación térmica sobre sustratos de vidrio.

Las películas de FeS_2 y PdS se preparan por sulfuración de las películas metálicas de Fe y Pd sobre vidrio. El proceso de sulfuración se realiza en horno, introduciendo las muestras de hierro y paladio en ampollas de vidrio selladas a vacío y con polvo de azufre en el interior. La cantidad de azufre introducida corresponde a la necesaria para mantener equilibrio líquido vapor y disponer de presión de vapor de azufre a la temperatura indicada (azufre en exceso). El proceso es similar al descrito en Ares et al ²⁷ y Ferrer et al ²⁸.

5.1 Influencia de la temperatura en las propiedades de transporte en películas delgadas de paladio.

Para la realización de la prueba se utiliza como material de referencia una película delgada de paladio de 45 nm. La película fue previamente recocida (a 400 °C bajo vacío de 10^{-3} mbar) para minimizar la influencia del posible cambio del tamaño de cristalito y de los defectos en S y en R. Las medidas fueron realizadas bajo una presión residual de 1 mbar de aire. Los valores de resistencia se incrementan desde $24 \pm 2 \Omega$ a $30 \pm 2 \Omega$ mostrando comportamiento metálico (Fig. 5-1).

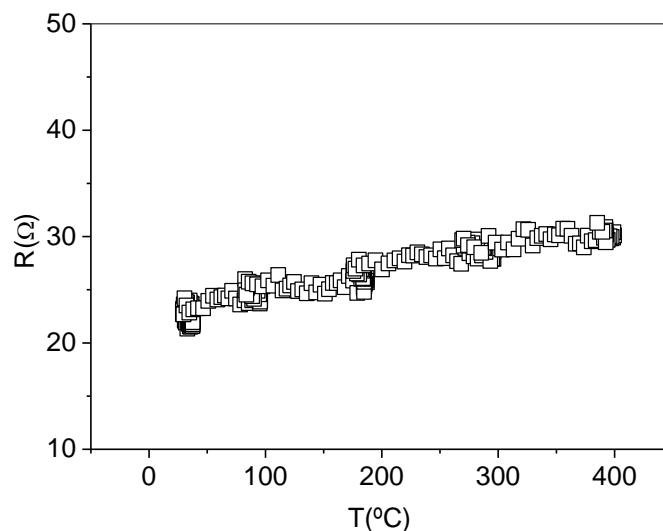


Fig. 5-1. Influencia de la temperatura en la resistencia de una película de paladio de 45 nm.

El aumento en la resistencia implica un coeficiente de temperatura de resistencia (TCR) de $7.1 \pm 0.1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ que concuerda con los valores publicados ²⁹ y es ligeramente menor al observado en Pd volumen ($8.5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$).

El coeficiente Seebeck de paladio recocido a temperatura ambiente es $-5 \mu\text{VK}^{-1}$, similar al publicado ³⁰ en paladio recocido de espesor similar. La figura 5-2 muestra el efecto de la temperatura en el coeficiente Seebeck, disminuyendo desde $-5 \mu\text{VK}^{-1}$ hasta $-7 \mu\text{VK}^{-1}$ de forma lineal, mientras la temperatura aumenta desde temperatura ambiente hasta 400°C, tal como se espera debido a su comportamiento metálico. No existen datos disponibles previos sobre la influencia de la temperatura sobre S en películas de paladio, pero se observa que su variación es menor de la observada en volumen, sugiriendo una probable influencia de mecanismos de dispersión electrónica en el coeficiente Seebeck. También se observa en la figura incrustada, de forma diferente a lo observado en la lámina de paladio, que la curva $\Delta V_S - \Delta T$ no muestra histéresis apreciable, mostrando una diferencia de temperatura a lo largo de la dirección ortogonal despreciable, debido a un espesor de muestra muy bajo.

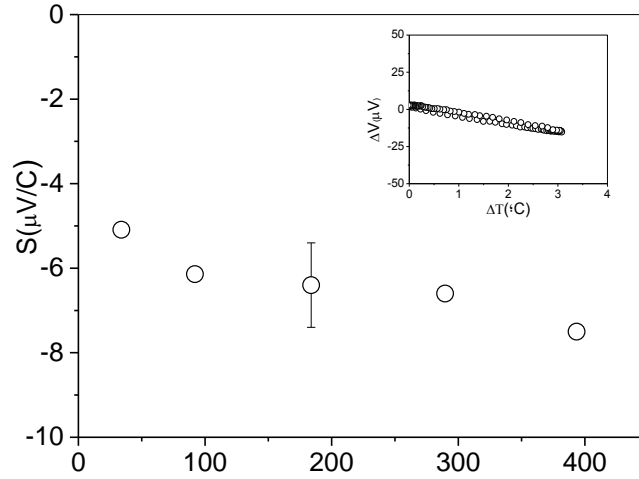


Fig. 5-2. Influencia de la temperatura en el coeficiente Seebeck de una película de paladio de 45 nm.

5.2 Propiedades de transporte de películas delgadas metálicas y semiconductoras a temperatura ambiente

Como se comentó anteriormente, el sistema es capaz de medir S y R en películas delgadas con diferentes tipos de propiedades: metálicas (Pd recocido) y semiconductoras (tipo "p" FeS_2 y tipo "n" PdS). Las medidas se realizan bajo presión residual de 1 mbar de aire. La figura 5-3 muestra las curvas $\Delta V_s - \Delta T$ donde S se obtiene de la pendiente de las curvas observadas, siendo $+5.9 \pm 0.5 \mu\text{VK}^{-1}$, $+64 \pm 3 \mu\text{VK}^{-1}$ y $-148 \pm 5 \mu\text{VK}^{-1}$ los valores obtenidos respectivamente. La dispersión de S observada es $<5\%$ (probablemente debido a inhomogeneidades usualmente observadas en películas de sulfuros ^{21,22,28,31,32,33}), apoyando la idoneidad del sistema.

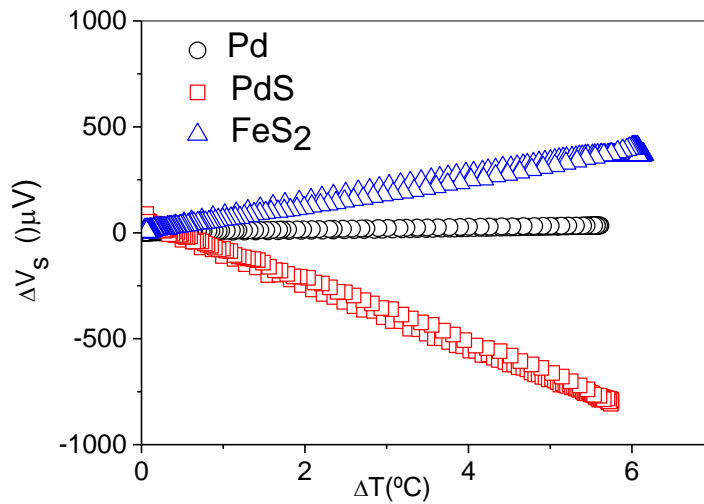


Fig. 5-3. Curva $\Delta V_s - \Delta T$ en películas de Pd (45 nm), FeS_2 (100nm) y PdS (50 nm).

En la figura 5-4 a) se muestra la evolución con el tiempo del termovoltaje generado y de la diferencia de temperatura ΔT entre los extremos de la película delgada de PdS (método diferencial) que da un valor del coeficiente Seebeck de $-148 \pm 5 \mu\text{VK}^{-1}$. En la figura 5-4 b) se observa el coeficiente Seebeck instantáneo S_i obteniendo valores de $S = -150 \pm 5 \mu\text{VK}^{-1}$ (para $\Delta T \sim 6^\circ\text{C}$) que concuerda con el obtenido con el método diferencial ($S_i/S > 0.98$). Se debe remarcar que las medidas instantáneas tienen menos precisión que las medidas diferenciales al estar influenciadas por el voltaje offset existente en la medida. El voltaje offset en la medida no tiene un origen identificado claramente, pero se le atribuye principalmente a las inhomogeneidades de los termopares, a las intercargas de contacto así como a señales de ruido procedentes del circuito

de medida ⁴. En nuestro sistema la incertidumbre de este voltaje offset se minimiza sustrayendo electrónicamente la señal de offset de las medidas realizadas.

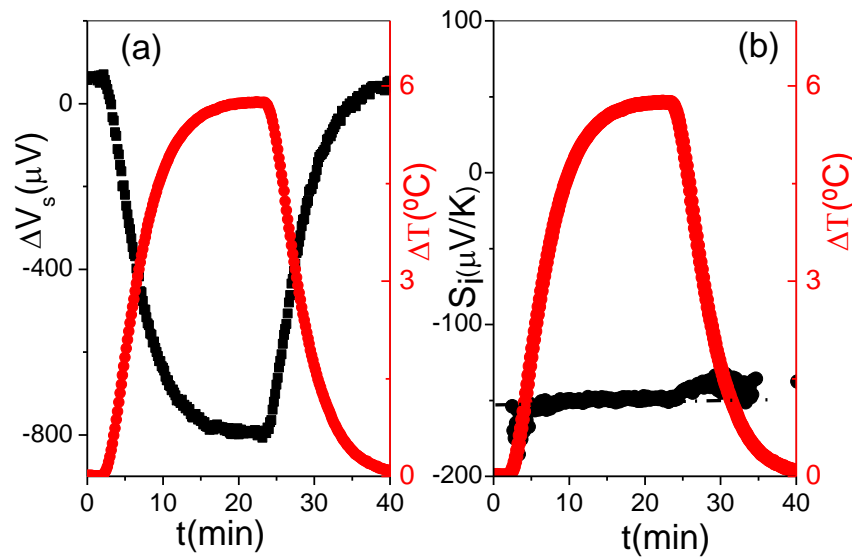


Fig. 5-4. a) Ciclo de medida de S diferencial en lámina delgada de PdS y b) S instantáneo, para una lámina delgada de PdS.

Respecto a los resultados de resistencia las películas Pd, FeS₂ y PdS muestran valores de 41 Ω , 8300 Ω y 1570 Ω respectivamente a temperatura ambiente. Se observa una dispersión experimental menor del 5%. Las resistividades (ρ) relacionadas con estas medidas de resistencia de Pd, FeS₂ y PdS son $1.4 \times 10^{-4} \Omega cm$, $2 \times 10^{-1} \Omega cm$ y $6 \times 10^{-2} \Omega cm$ respectivamente, valores que concuerdan con los resultados anteriormente publicados ^{31,32,33}.

5.3 Influencia de la presión y del tipo de gas en la medida de propiedades de transporte.

La influencia de la presión y del tipo de gas en la medida del coeficiente Seebeck se investiga con el sistema desarrollado. Los gases de alta conductividad térmica a baja presión (\sim mbar) mejoran el contacto térmico entre diferentes intercarras y por lo tanto en los sistemas de medida usualmente se cuenta con este tipo de gases ⁴. En este trabajo se investiga la influencia del tipo y la presión del gas en el coeficiente Seebeck con las películas metálicas (Pd), semiconductoras tipo "p" (FeS₂) y semiconductoras tipo "n" (PdS). Principalmente se observan dos efectos que se muestran en la figura 5-5 a)-c) (medidas realizadas a temperatura ambiente):

- i) Efecto de la presión: El valor absoluto del coeficiente Seebeck S aparece constante siempre que la presión sea superior a un valor crítico de 0.5 mbar.
- ii) Efecto debido al tipo de gas: Los valores de coeficiente Seebeck obtenidos bajo atmósfera de helio son ligeramente más negativos que aquellos obtenidos en atmósfera residual de aire.

Cuando la presión de la ampolla disminuye por debajo de 0.5 - 1 mbar en los tres tipos de películas, los valores absolutos de coeficiente Seebeck S se hacen menores según la presión disminuye, independientemente del tipo de gas que se utilice. Otros autores han encontrado efectos similares en medidas de coeficiente Seebeck S en metales como el plomo a baja temperatura ³⁴. El sistema experimental utilizado en esta investigación estaba centrado principalmente en trabajar con superconductores a alta temperatura y sus características de diseño son bastante diferentes con el sistema experimental presentado en este trabajo, sugiriendo que la influencia de la presión del gas en el valor S debe estar relacionada con ciertas características generales de este tipo de sistemas de medida.

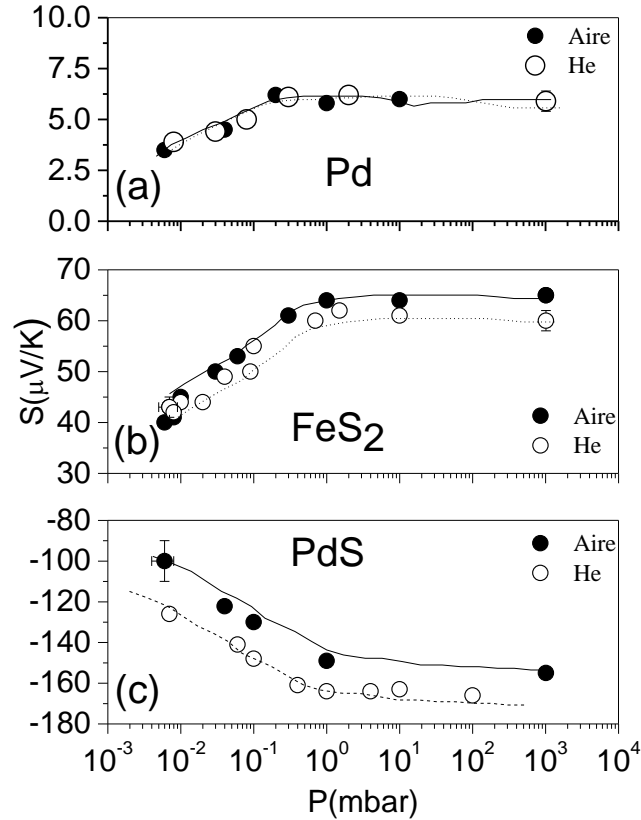


Fig. 5-5. Influencia de la presión y el tipo de gas en S de a) Pd, b) FeS_2 , c) PdS a RT.

Se normaliza el valor del coeficiente Seebeck medido a cada presión mediante el cociente de dicho valor entre el valor del coeficiente Seebeck a presión ambiente. En la figura 5-6 se observa la influencia de la presión en el valor normalizado del coeficiente Seebeck S , la cual no depende del tipo de material (metal o semiconductor), ni del tipo de gas. En todos los casos la dependencia es similar mostrando la generalidad del efecto.

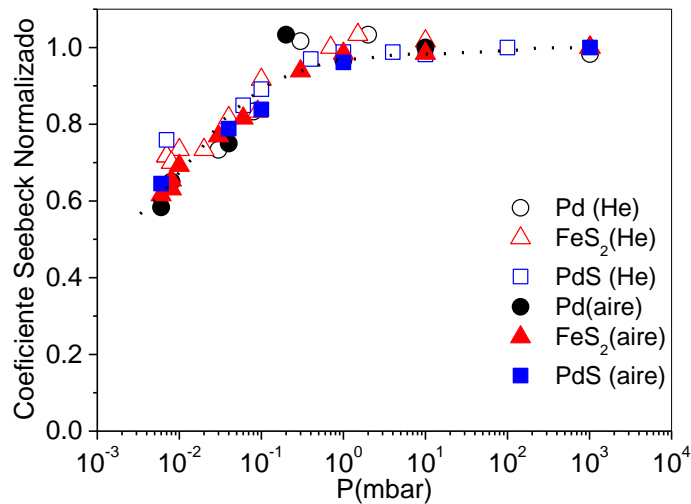


Fig. 5-6. Influencia de la presión de gas en Coef. Seebeck normalizado para distintas atmósferas.

Tal como se observa en la figura 5-7 para mantener un voltaje Seebeck ΔV_S constante a $P < 0.5 - 1 \text{ mbar}$ es necesario incrementar el ΔT medido al disminuir la presión. Además las medidas realizadas a ΔT constante muestran un decremento de ΔV_S disminuyendo P . Se observan

tendencias similares en publicaciones de otros autores ³⁴ donde se sugiere que el ΔT medido es mayor que el existente en la muestra a bajas presiones. Las causas de este comportamiento pueden ser diferentes dependiendo de los diferentes diseños de los sistemas experimentales de medida, pero deben estar relacionadas con la propagación del calor en los alrededores de la muestra.

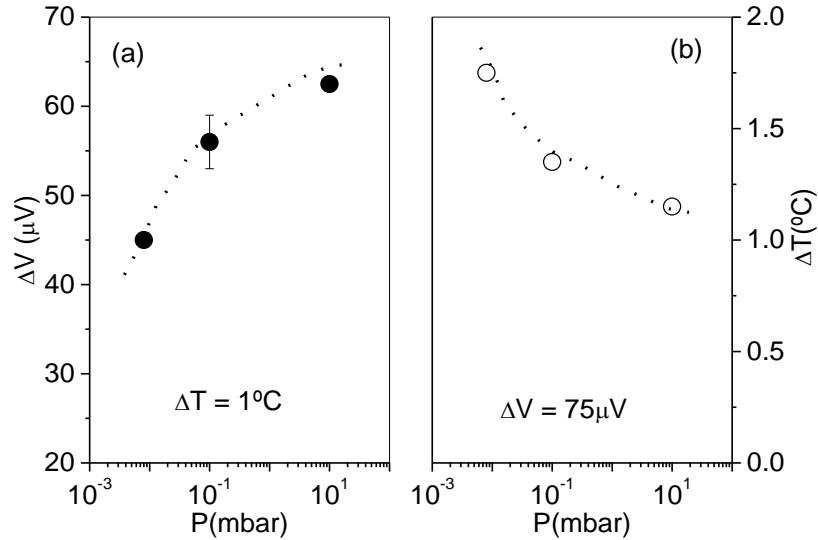


Fig. 5-7. a) Influencia de la presión de helio en el termovoltaje (ΔV_s) de FeS_2 a ΔT constante. b) influencia de la presión de helio en el gradiente de temperatura (ΔT) a ΔV_s constante.

El sistema experimental diseñado en el presente trabajo (fuente de calor para generar ΔT situada en el exterior de la ampolla de vidrio, portamuestras construido con cerámica Macor® con baja conductividad térmica) y en las condiciones de medida utilizadas (temperatura ambiente y presión $P < 1$ bar) nos llevan a considerar que las contribuciones de convección y radiación a la transferencia de calor son despreciables comparadas con las contribuciones de la conducción de calor del gas. En este caso la influencia de la presión del gas en el recorrido libre medio (λ) de las moléculas del gas se debe considerar mediante la ecuación 5-1

$$\lambda = \frac{K_B \cdot T}{\pi \cdot d^2 P} \quad 5-1$$

Esta ecuación 5-1 indica que bajas presiones P generan largos recorridos λ para moléculas de diámetro d . En nuestro caso presiones menores que la observada como crítica (0.5 -1 mbar) implica recorridos libres medios $\lambda > 1-0.1$ mm. Estas distancias son del orden de magnitud de algunas características del sistema experimental, en particular la separación existente entre las uniones del termopar en el interior de la vaina y la superficie de la película (~0.5 mm) sugiriendo que presiones menores que la presión crítica definida anteriormente, pueden introducir errores en las medidas impidiendo la transferencia de calor. En otras palabras, el incremento en ΔT (a presión $P < 0.5 - 1$ mbar) es principalmente debido a diferencias entre la temperatura de la superficie de la película y la temperatura medida por el termopar envainado, porque las uniones de hilos del termopar y la vaina de protección se encuentran a diferentes alturas. A presiones menores de 0.5 mbar, la propagación del calor por radiación desde el calefactor debe dominar y, debido a su proximidad a la fuente de calor, la diferencia entre la temperatura de las uniones de hilos del termopar (temperatura medida) y la temperatura de la superficie de la película es mayor en el termopar de medida de temperatura caliente que en el termopar de medida de temperatura fría, llevando al incremento de ΔT observado. No obstante los requerimientos especiales de nuestro sistema experimental, que debe trabajar bajo condiciones de atmósfera de azufre, obligan a tener en cuenta los efectos descritos anteriormente, ya que las medidas se deberán realizar bajo presiones superiores a los 0.5 mbar.

Respecto al efecto del tipo de gas empleado, los valores de coeficiente Seebeck S de las películas obtenidos midiendo en atmósfera de helio son ~10% más negativos que los obtenidos en atmósfera de aire, independientemente del tipo de conductividad de la película. De esta

manera se observa que los valores S de FeS_2 y PdS obtenidos en aire son $+6 \mu\text{VK}^{-1}$ y $+12 \mu\text{VK}^{-1}$ mayores a los obtenidos en helio (Fig. 5-5 (b) y (c) respectivamente), indicando que este efecto no depende del tipo de portador de carga mayoritario. La influencia de las diferentes conductividades térmicas ⁵ en el voltaje Seebeck se descarta porque las medidas de PdS realizadas a 10 mbar de argón y helio muestran valores similares ($-185 \pm 3 \mu\text{VK}^{-1}$ y $-182 \pm 4 \mu\text{VK}^{-1}$ respectivamente).

Descartados los otros efectos se ha considerado que la variación del coeficiente Seebeck S , observada en helio, puede estar relacionada con las diferencias de humedades relativas de los gases empleados: helio ($<10 \text{ ppm H}_2\text{O}$) y aire ($\sim 30\% \text{ H}_2\text{O}$). Para verificar esta hipótesis, se han realizado medidas del PdS en argón húmedo y seco y se ha observado un incremento del coeficiente Seebeck desde $-185 \pm 3 \mu\text{VK}^{-1}$ hasta $-170 \pm 5 \mu\text{VK}^{-1}$ mostrando una influencia de la humedad en S que reduce su valor absoluto en $\sim 5 - 10\%$. Esta variación puede ser debida a que S recupera su valor inicial después del tratamiento con argón húmedo, es poco probable que esta variación en S se deba a la desorción de azufre o a una reacción química entre el agua adsorbida y el sulfuro para formar un compuesto estable. Se descartan otras opciones tales como el cambio del potencial de superficie debido al carácter polar de la molécula del agua, porque el coeficiente Seebeck debería estar influenciado por el signo del portador mayoritario. Se necesita más investigación para clarificar el efecto de la humedad en gases, en la medida del coeficiente Seebeck.

6 BONDAD DEL SISTEMA PARA LA TOMA DE MEDIDAS “IN SITU” DURANTE EL PROCESO DE SULFURACIÓN.

Para probar el sistema experimental en medidas “insitu” de sulfuración^{35, 36}, se elige la sulfuración de películas de paladio debido a su cinética relativamente rápida y a la alta resistencia a la oxidación de la superficie del Pd en diferentes campos tales como la catálisis³⁷, litografía³⁸ y termoelectricidad²¹. Se prepara una película de Pd de 35 ± 10 nm por evaporación térmica sobre un sustrato de vidrio. Para realizar la sulfuración, la película se calienta previamente hasta 150°C en vacío ($< 8 \times 10^{-3}$ mbar), con el objeto de eliminar los gases adsorbidos por la película. Posteriormente se rellena la ampolla de vidrio con una presión residual de 1 mbar de helio y se sella. Una vez sellada la ampolla, se eleva la temperatura hasta la requerida para la sulfuración (i.e. la película de paladio se calienta a $T_{\text{muestra}}=300^\circ\text{C}$ y la ampolla de vidrio en la zona de azufre a temperatura $T_s=190^\circ\text{C}$ con velocidades de calentamiento de $40^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$). En cuanto se estabilizan ambas temperaturas, el azufre se libera para que se inicie el proceso de sulfuración. Este proceso consiste en una reacción sólido-gas controlada por la temperatura de la muestra T_{muestra} y la temperatura del azufre T_s ³⁹ donde T_s define la presión total de azufre gas en la ampolla de vidrio y T_{muestra} controla la presión parcial de S_2 (la especie más activa de las existentes en el vapor de azufre) así como la cinética del proceso que se produce en la película (difusión, nucleación). Por lo tanto la sulfuración es unívocamente determinada por estas temperaturas. En nuestro caso la presión total de azufre es de 2.8 mbar y la presión parcial de S_2 de 0.06 mbar²⁰ durante todo el proceso de sulfuración del paladio.

Cuando se acaba el proceso de sulfuración, se disminuye la temperatura T_{muestra} (velocidad de enfriamiento de $20^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$) manteniendo una presión residual de azufre para evitar la posible descomposición del sulfuro obtenido. Finalmente cuando la temperatura T_{muestra} es ligeramente superior a la temperatura T_s , esta última también se disminuye para prevenir la condensación de azufre en la superficie de la película. En la figura 6-1 se muestra un esquema del proceso.

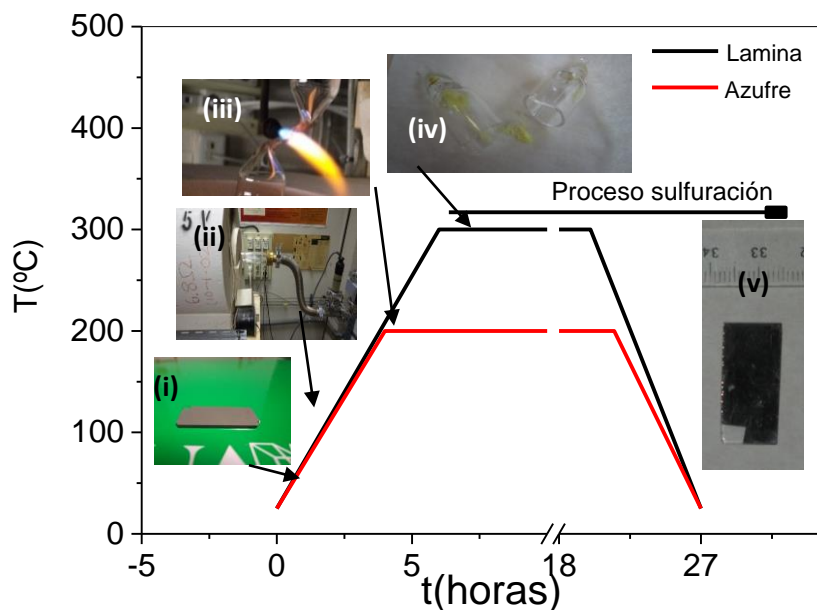


Fig. 6-1. Evolución de las temperaturas de trabajo e imágenes del sistema durante el proceso de sulfuración.

En la figura 6-2 se muestran las medidas de S y de R de la película de paladio una vez la ampolla de azufre ha sido abierta a $t=0$ min y se ha liberado el vapor de azufre. Se observa una clara evolución de R y de S . Mientras R incrementa su valor desde $80 \pm 2 \Omega$ hasta $1275 \pm 25 \Omega$, S_i evoluciona desde $+3 \pm 2 \mu\text{VK}^{-1}$ hasta $-300 \pm 20 \mu\text{VK}^{-1}$ mostrando una transición de metal a semiconductor tipo “n”. Durante el proceso, se realizan medidas diferenciales del coeficiente Seebeck en ciertos momentos puntuales (una curva típica se puede observar en la figura insertada en la figura 6-2), que proporcionan valores de S que coinciden adecuadamente ($\Delta \sim 5\text{-}10\%$) con los valores obtenidos S_i que se incluyen en la figura como círculos huecos.

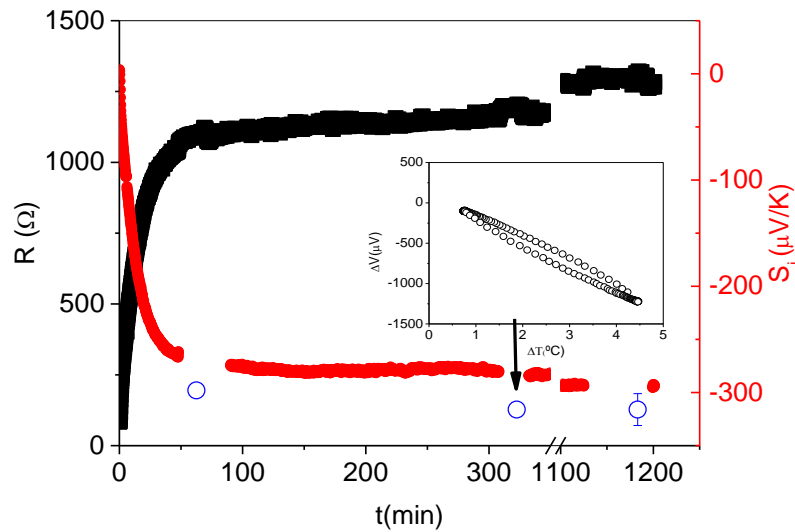


Fig. 6-2. Evolucion de las propiedades de transporte de una lámina de paladio durante el proceso de sulfuración. (*) Los círculos huecos azules en la figura muestran los valores de los coeficientes Seebeck en medida diferencial.

Bajo las condiciones experimentales, el proceso de sulfuración muestra una cinética rápida (el 80% del valor final de R y S_i se consigue en menos de 100 minutos) lo que confirma la importancia de la medida de S_i para conseguir la completa caracterización del proceso.

La figura 6-3 muestra la influencia de la temperatura en los valores S_i y R durante el enfriamiento de la muestra. Mientras la resistencia se incrementa hasta $2042 \pm 25 \Omega$, confirmando el carácter semiconductor de la película sulfurada, S_i apenas varía siendo $-340 \pm 20 \mu\text{VK}^{-1}$ cuando se alcanza la temperatura ambiente. Tal como ocurre en el proceso de sulfuración, las medidas diferenciales de coeficiente Seebeck realizadas a ciertas temperaturas durante el enfriamiento coinciden adecuadamente con los S_i obtenidos.

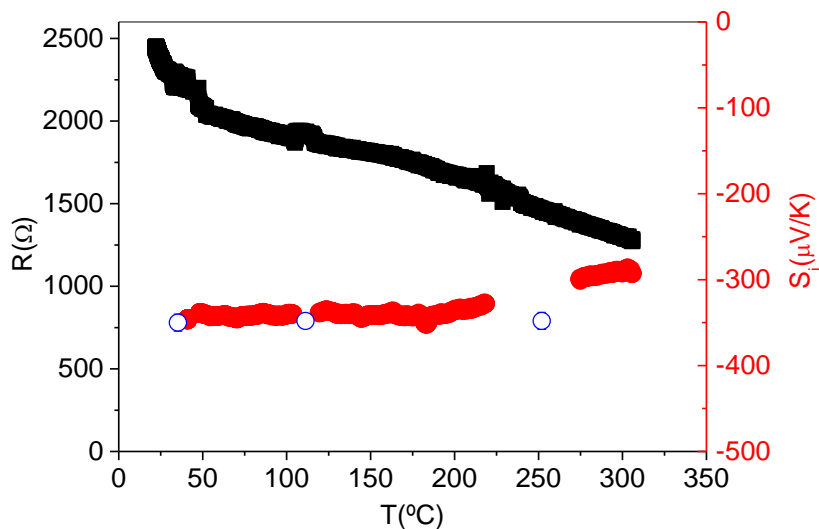


Fig. 6-3. Evolucion de las propiedades de transporte del PdS durante el proceso de enfriamiento. (*) Los círculos huecos en la figura muestran los valores de los coeficientes Seebeck en medida diferencial.

La estructura y composición de las películas sulfuradas se determinan mediante los difractogramas de rayos X y el análisis SEM-EDX. La figura 6-4 muestra la completa transformación del paladio metálico cúbico en una única fase de PdS policristalino tetragonal. No

se observan otras fases cristalinas después del proceso de sulfuración. Las medidas de EDX de la película sulfurada confirman la formación de PdS exhibiendo una relación de S/Pd de 1.05 ± 0.05 . El recuadro incrustado en la figura 6-4 muestra la diferencia de morfología entre el Pd y el PdS

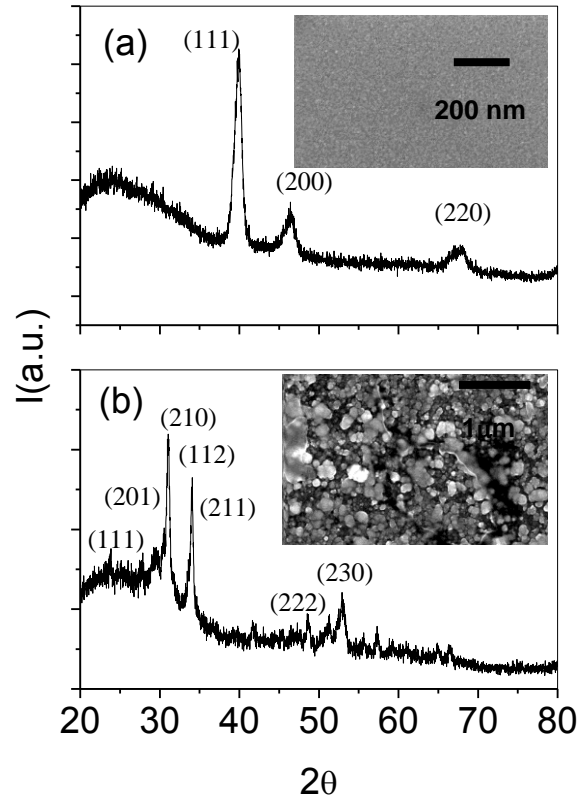


Fig. 6-4. Difractograma de rayos X a) antes de sulfuración, b) después de sulfuración. Imagen de SEM en figuras insertadas.

A continuación en la tabla 6-1 se muestran los valores de las propiedades de transporte y estructurales de las películas iniciales de Pd y las sulfuradas de PdS.

<i>Película</i>	<i>Espesor</i> (nm)	<i>Coef. Seebeck</i> (μVK^{-1})	<i>Resistividad</i> (Ωcm)	<i>S/Pd</i>	<i>Tamaño cristalito</i> (nm)
Pd	45 ± 10	$+3 \pm 2$	1.4×10^{-4}	-	10 ± 5
PdS	110 ± 10	-340 ± 20	4.0×10^{-2}	1.05 ± 0.05	60 ± 20

Tabla 6-1. Propiedades morfológicas, estructurales, y de transporte a Temperatura Ambiente de la película de Pd antes y después de sulfurar.

7 CONCLUSIONES.

Se ha desarrollado un sistema experimental capaz de medir las propiedades de transporte S (coeficiente Seebeck) y R (resistencia-resistividad) de películas delgadas en función de la temperatura, para un rango de temperaturas, desde temperatura ambiente hasta 400 °C, bajo atmósfera de azufre gas, y presión controladas. La presión total de la atmósfera de azufre puede alcanzar presiones de hasta 1 bar.

Se ha estudiado la influencia de la presión del gas y del tipo de gas utilizado en las medidas de coeficiente Seebeck y resistencia concluyendo que la presión del sistema para realizar medidas lo más fiables posible debe ser mayor de 0.5 mbar.

Mientras la resistencia es medida por el método de 4 puntas, el coeficiente Seebeck se mide mediante el método de medida instantánea y el método de medida diferencial. El sistema se ha calibrado con una lámina de paladio y se han realizado análisis de películas delgadas de paladio y de diversos sulfuros.

Se ha investigado la variación del coeficiente Seebeck y la resistencia durante el proceso de sulfuración de una película de paladio ($S \sim 3 \mu\text{VK}^{-1}$), alcanzando R y S valores de 1275 Ω y -300 μVK^{-1} respectivamente, indicando una transformación del metal Pd a semiconductor PdS, que es confirmado por las medidas de Difracción de rayos X (XRD) y análisis de SEM-EDX.

Estos experimentos pueden ser extendidos a otras condiciones de presión y temperatura, así como a otro tipo de sulfuros metálicos, revelando la capacidad del sistema para investigar las propiedades de transporte de los sulfuros formados así como los mecanismos de formación y descomposición.

8 REFERENCIAS.

1. Ravichandran, J. *et al.* An apparatus for simultaneous measurement of electrical conductivity and thermopower of thin films in the temperature range of 300-750 K. *Rev Sci Instrum* **82**, 015108 (2011).
2. Burkov, A. T., Heinrich, A., Konstantinov, P. P., Nakama, T. & Yagasaki, K. Experimental set-up for thermopower and resistivity measurements at 100-1300 K. *Meas. Sci. Technol.* **12**, 264 (2001).
3. Zhou, Z. & Uher, C. Apparatus for Seebeck coefficient and electrical resistivity measurements of bulk thermoelectric materials at high temperature. *Review of Scientific Instruments* **76**, 023901 (2005).
4. Martin, J., Tritt, T. & Uher, C. High temperature Seebeck coefficient metrology. *Journal of Applied Physics* **108**, 121101 (2010).
5. Martin, J. Protocols for the high temperature measurement of the Seebeck coefficient in thermoelectric materials. *Meas. Sci. Technol.* **24**, 085601 (2013).
6. Gunes, M., Parlak, M. & Ozenbas, M. An instrument for the high temperature measurement of the Seebeck coefficient and electrical resistivity. *Meas. Sci. Technol.* **25**, 055901 (2014).
7. Iwanaga, S., Toberer, E. S., LaLonde, A. & Snyder, G. J. A high temperature apparatus for measurement of the Seebeck coefficient. *Review of Scientific Instruments* **82**, 063905 (2011).
8. de Boor, J. *et al.* High-Temperature Measurement of Seebeck Coefficient and Electrical Conductivity. *J. Electron. Mater.* **42**, 1711–1718 (2013).
9. Bottger, P. H. M., Flage-Larsen, E., Karlsen, O. B. & Finstad, T. G. High temperature Seebeck coefficient and resistance measurement system for thermoelectric materials in the thin disk geometry. *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 025101 (2012).
10. Werheit, H., Kuhlmann, U., Herstell, B. & Winkelbauer, W. Reliable measurement of Seebeck coefficient in semiconductors. *J. Phys.: Conf. Ser.* **176**, 012037 (2009).
11. van der Pauw, L. J. A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shapes. *Philips Res. Repst* **13**, 1–9 (1958).
12. Poumellec, B., Marcelet, F., Lagnel, F. & Marucco, J. F. Computer-controlled simultaneous measurements of the thermopower and conductivity of thin films. *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **21**, 159 (1988).
13. Mishra, A., Bhattacharjee, S. & Anwar, S. Simple apparatus to measure Seebeck coefficient up to 900 K. *Measurement* **68**, 295–301 (2015).
14. Guan, A. *et al.* An experimental apparatus for simultaneously measuring Seebeck coefficient and electrical resistivity from 100 K to 600 K. *Review of Scientific Instruments* **84**, 043903 (2013).
15. Roberts, S. S., Rabinovich, S. M., Shing, Y. H., Tran, N. T. & Josefowicz, J. Y. Thermoelectric thin-film high-temperature measurements by computer control. *Review of Scientific Instruments* **57**, 276–284 (1986).
16. D'Angelo, J., Downey, A. & Hogan, T. Temperature dependent thermoelectric material power factor measurement system. *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 075107 (2010).
17. Byl, C., Berardan, D. & Dragoe, N. Experimental setup for measurements of transport properties at high temperature and under controlled atmosphere. *Meas. Sci. Technol.* **23**, 035603 (2012).
18. Rouleau, O. & Alleno, E. Measurement system of the Seebeck coefficient or of the electrical resistivity at high temperature. *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 105103 (2013).
19. Schrade, M., Fjeld, H., Norby, T. & Finstad, T. G. Versatile apparatus for thermoelectric characterization of oxides at high temperatures. *Rev. Sci. Instrum.* **85**, 103906 (2014).
20. Berkowitz, J. & Marquart, J. Equilibrium Composition of Sulfur Vapor. *J. Chem. Phys.* **39**, 275–& (1963).

21. Diaz-Chao, P., Ferrer, I. J., Ares, J. R. & Sanchez, C. Cubic Pd₁₆S₇ as a Precursor Phase in the Formation of Tetragonal PdS by Sulfuration of Pd Thin Films. *J. Phys. Chem. C* **113**, 5329–5335 (2009).
22. Pascual, A., Ares, J. R., Ferrer, I. J. & Sanchez, C. R. Electrical resistance evolution of Fe thin films during their sulphuration process. *Appl. Surf. Sci.* **234**, 355–361 (2004).
23. Diaz-Chao, P. Sulfuros de metales de transición en película delgada para aplicaciones termoeléctricas y fotovoltaicas formación y dopaje. (2009).
24. Pascual, A. La formación de películas delgadas de sulfuros metálicos investigada mediante medidas in situ de sus propiedades de transporte. (2005).
25. Cusack, N. & Kendall, P. The Absolute Scale of Thermoelectric Power at High Temperature. *Proceedings of the Physical Society* **72**, 898–901 (1958).
26. Ferrer, I. J., Diaz-Chao, P., Pascual, A. & Sanchez, C. Hysteresis-like behaviour of the thermoelectric voltage in photovoltaic materials. *Thin Solid Films* **511**, 177–181 (2006).
27. Ares, J. R. *et al.* Evolution of the Seebeck coefficient during the formation and crystallization of pyrite thin films. *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 4281 (1998).
28. Ferrer, I. J., Diaz-Chao, P., Pascual, A. & Sanchez, C. An investigation on palladium sulphide (PdS) thin films as a photovoltaic material. *Thin Solid Films* **515**, 5783–5786 (2007).
29. Shivaprasad, S. M. & Angadi, M. A. Temperature coefficient of resistance of thin palladium films. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **13**, L171 (1980).
30. Wedler, G. & Chander, R. Influence of Annealing on the Resistivity and the Thermoelectric-Power. *Thin Solid Films* **65**, 53–60 (1980).
31. Ares, J. R., Ferrer, I. J. & Sanchez, C. R. Majority carriers in pyrite thin films: an analysis based on Seebeck and Hall coefficient measurements. *Thin Solid Films* **431**, 511–513 (2003).
32. Meng, L., Liu, Y. H. & Tian, L. Structural, optical and electrical properties of polycrystalline pyrite (FeS₂) films obtained by thermal sulfuration of iron films. *J. Cryst. Growth* **253**, 530–538 (2003).
33. Thomas, B. *et al.* Formation of secondary iron-sulphur phases during the growth of polycrystalline iron pyrite (FeS₂) thin films by MOCVD. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* **9**, 61–64 (1998).
34. Panagopoulos, C., Fukami, T. & Aomine, T. The Effects of Gaseous Helium and Nitrogen on the Thermopower Measurements - a Note of Concern for the Discrepancy of the Results Observed in High-Temperature Superconductors. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 - Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* **32**, 4684–4689 (1993).
35. Clamagirand, J. M. *et al.* Apparatus for measurements of transport properties of thin films under sulfur atmosphere at moderate temperatures. *Meas. Sci. Technol.* **26**, 045902 (2015).
36. Clamagirand, J. M., Ares, J. R., Ferrer, I. J. & Sanchez, C. in *9th European Conference on Thermoelectrics (ect2011)* (eds. Paraskevopoulos, K. M. & Hatzikraniotis, E.) **1449**, 183–186 (Amer Inst Physics, 2012).
37. Miller, J. B., Alfonso, D. R., Howard, B. H., O'Brien, C. P. & Morreale, B. D. Hydrogen Dissociation on Pd₄S Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **113**, 18800–18806 (2009).
38. Radha, B. & Kulkarni, G. U. Patterned Synthesis of Pd₄S: Chemically Robust Electrodes and Conducting Etch Masks. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 879–884 (2010).
39. Grzesik, Z. & Mrowec, S. Microthermogravimetry in studying the defect and transport phenomena in transition metal sulfides. *Solid State Ion.* **154**, 93–100 (2002).

Capítulo 4: Sulfuro de paladio (PdS). Formación y propiedades de transporte.

ÍNDICE

1	PROPIEDADES GENERALES DE LOS SULFUROS DE PALADIO. ESTADO DEL ARTE.	1
2	SULFURACIÓN DE PELICULAS DELGADAS DE PALADIO.	7
2.1	Preparación de las muestras.	7
2.2	Caracterización estructural.	8
2.3	Caracterización morfológica.	10
2.4	Caracterización composicional.	12
2.5	Caracterización propiedades transporte.	13
2.6	Caracterización propiedades ópticas.	14
2.7	Discusión.	17
3	PROCESO DE FORMACIÓN PELICULAS DELGADAS DE PALADIO.	20
3.1	Influencia de la temperatura en las propiedades de la película sulfurada.	20
3.1.1	Caracterización estructural.	22
3.1.2	Caracterización morfológica.	23
3.1.3	Caracterización composicional.	25
3.1.4	Caracterización propiedades transporte.	25
3.1.5	Caracterización óptica.	26
3.2	Influencia de la presión de azufre en las propiedades de la película sulfurada.	27
3.2.1	Caracterización estructural.	29
3.2.2	Caracterización morfológica.	29
3.2.3	Caracterización composicional.	31
3.2.4	Caracterización de las propiedades de transporte.	31
3.2.5	Caracterización óptica.	32
3.3	Discusión.	34
3.3.1	Propiedades de transporte.	34
3.3.2	Proceso de formación.	34
3.3.3	Influencia de presión de azufre y temperatura en el proceso de sulfuración.	36
4	CONCLUSIONES.	39
5	REFERENCIAS.	40

1 PROPIEDADES GENERALES DE LOS SULFUROS DE PALADIO. ESTADO DEL ARTE.

Tal como se comentó en la introducción, para estudiar las posibilidades que ofrece el sistema de sulfuración in situ, es necesario disponer de compuestos que muestren un número de fases diferentes que puedan ser identificadas observando únicamente los cambios existentes en sus propiedades de transporte. Además, el sistema construido debe conseguir medir variaciones de las propiedades de transporte desde las propias de metales a las características de los semiconductores, por lo que entre estas fases deben encontrarse una amplia variedad entre estos tipos de materiales. Por último, los compuestos deben idealmente tener cualidades adecuadas para la generación termoeléctrica disponiendo de un factor de potencia que estuviera cerca del orden de $\sim 10^{-3}$ - 10^{-4} $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$.

Para esto se debe disponer de un compuesto que sea altamente reactivo en presencia de azufre para investigar la influencia de diferentes temperaturas y presiones de azufre en sus propiedades, evitando aquellos cuyas condiciones de sulfuración exigieran grandes tiempos de síntesis. También es importante elegir un material que pueda ser sintetizado fácilmente en lámina delgada ya que es un requerimiento propio del sistema.

En los trabajos realizados anteriormente en el grupo MIRE de la UAM se observó que uno de los materiales sintetizados (PdS) mostraba unas propiedades de transporte muy adecuadas para generación termoeléctrica. Este material, que se comporta como semiconductor con conductividad tipo "n", presentaba un factor de potencia termoeléctrico (obtenido en una sulfuración con temperatura de azufre de 160 °C y temperatura de paladio de 350 °C) de 1.44×10^{-4} $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ siendo el coeficiente Seebeck de $-160 \mu\text{VK}^{-1}$ ¹. Este factor de potencia es muy similar al obtenido en Bi_2Te_3 en película delgada por lo que al ser un semiconductor de tipo "n" con un factor de potencia adecuado para generación termoeléctrica se investigó la existencia de otras fases de tal manera que pudiera cumplir con los requisitos comentados.

Es difícil encontrar aplicaciones relativas al uso de sulfuro de paladio en cualquiera de los campos observados, y es por esto que las publicaciones que se han dedicado al estudio de este material son del todo escasas. Una de las vías de investigación clásica de los sulfuros de paladio proviene del estudio del paladio como catalizador, donde la contaminación de azufre de este material genera una disminución significativa de su actividad catalítica, y por lo tanto, se han investigado los mecanismos de formación de diferentes sulfuros buscando la forma de evitar este tipo de contaminaciones.

El PdS como semiconductor, no se ha estudiado hasta el año 2000, para su uso en células fotovoltaicas, y posteriormente como material termoeléctrico ². A pesar de ello no existe un número elevado de publicaciones sobre los distintos sulfuros de paladio. No obstante se pueden observar algunas de ellas que proporcionan valores de estructura de red, propiedades de transporte y propiedades ópticas, obtenidas experimentalmente y la definición de alguna de las aplicaciones posibles como puede ser fotovoltaica, catalizadores, etc.

De esta manera se dispone el sistema Pd-S. El estudio más antiguo encontrado investiga el diagrama de fases del sistema Pd-S identificando las fases Pd_4S , PdS y PdS_2 y una fase β de alta temperatura entre PdS y Pd_4S que posteriormente fue identificada como Pd_3S ³. Este trabajo fue discutido posteriormente por varios autores con la proposición de la existencia del Pd_{16}S_7 siendo el diagrama observado en la figura 1-1 el propuesto en la década de los 80 ⁴.

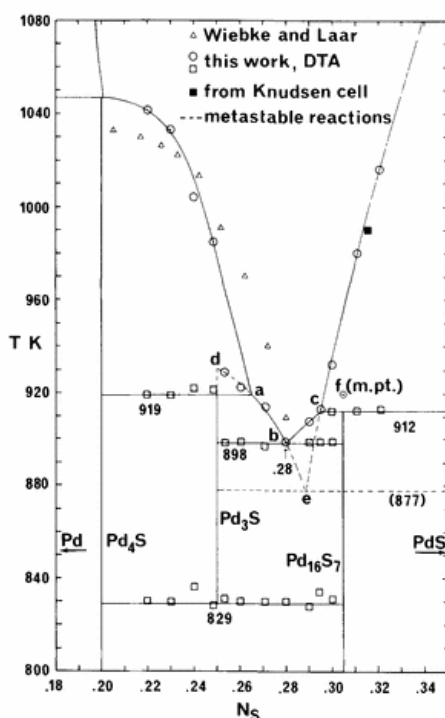


Fig. 1-1. Diagrama de fases de sistema Pd-S ⁴.

Pero es finalmente en los años 90 donde se realiza el último estudio experimental del diagrama de fases del sistema Pd-S teniendo en cuenta que estos estudios se han centrado usualmente en la información de la zona enriquecida en paladio, sin disponer de información de la zona enriquecida en azufre. Posteriormente se ha realizado un modelado termodinámico del sistema Pd-S en el rango de composición de 0-50 % at. ⁵. El estudio de la termodinámica de la descomposición del PdS se publicó en el año 1981, obteniéndose la temperatura de disociación de 820 K, y como residuo Pd₄S ⁶. Por lo tanto observamos que la variedad de fases existentes a sintetizar es lo suficientemente amplia como para poder realizar un trabajo de síntesis de diferentes sulfuros de paladio que guiado solo por la mera observación de sus propiedades de transporte.

El primer trabajo donde se determina el valor del coeficiente Seebeck de una muestra de PdS en volumen, data de la década de los 60, siendo este de $-250 \mu\text{VK}^{-1}$. En el mismo también se muestra el coeficiente Seebeck del PdS₂ de valor $-240 \mu\text{VK}^{-1}$ ⁷. Posteriormente se ha medido el factor de potencia termoeléctrico de $1.44 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ y el coeficiente Seebeck de $-160 \mu\text{VK}^{-1}$ ¹.

Otro estudio posterior publicó la medida del coeficiente Seebeck, a temperatura ambiente, en películas delgadas de 140 nm de espesor de PdS, siendo el valor cercano a $-300 \mu\text{VK}^{-1}$ con un decaimiento en pocas semanas de dicho valor hasta $-250 \mu\text{VK}^{-1}$. Se observa en este mismo trabajo un valor de resistividad a temperatura ambiente de $(6.0 \pm 0.6) \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ dando lugar a un factor de potencia termoeléctrica de $1 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$, que es cercano al observado en Bi₂Te₃ en lámina delgada ². Los valores observados de coeficiente Seebeck de los diferentes trabajos investigados se han encontrado entre -160 y $-250 \mu\text{VK}^{-1}$, excepto en el trabajo realizado por Bhatt et al. en el cual se ha obtenido un coeficiente Seebeck del PdS bastante menor de $-100 \mu\text{VK}^{-1}$ ⁸ siendo la resistividad obtenida de $1.5 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ también ligeramente inferior. En este mismo trabajo también se ha medido el coeficiente Seebeck del PdS₂ dando un valor de $-120 \mu\text{VK}^{-1}$ que es muy lejano al mostrado en anteriores publicaciones.

De las fases identificadas en la sulfuración del paladio, las de comportamiento metálico son Pd₄S y Pd₁₆S₇. Las propiedades de transporte de estos dos sulfuros no han sido investigadas nada más que en un par de casos encontrados en la bibliografía ^{8, 9}. En el caso del Pd₁₆S₇, se midió el coeficiente Seebeck de este material, resultando un valor de $12 \mu\text{VK}^{-1}$ así como la resistividad arrojando un valor de $7.15 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, coincidentes con materiales de comportamiento metálico ⁹. Sin embargo de estas dos fases la más metálica es Pd₄S donde se han podido medir

resistividades del orden de $\sim 10^{-5} \Omega\text{cm}$ y coeficiente Seebeck $S \sim -6 \mu\text{VK}^{-1}$ ⁸. En la tabla 1-1 se presentan medidas de propiedades de transporte recogidas de la bibliografía existente.

Año	Mat.	Tipo	S (μVK^{-1})	ρ ($\Omega\text{.cm}$)	α ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$)
1959 Fischmeister ¹⁰	Pd ₄ S	Volumen	-	3.00×10^{-4}	-
1959 Fischmeister ¹⁰	Pd _{2.8} S	Volumen	-	1.00×10^{-3}	-
1965 Hulliger ⁷	PdS	Volumen	-250	-	-
1965 Hulliger ⁷	PdS ₂	Volumen	-240	100	$5.76 \cdot 10^{-8}$
2003 Pascual ¹	PdS	Lámina delgada	-160	1.8×10^{-2}	$1.44 \cdot 10^{-4}$
2007 Ferrer ²	PdS	Lámina delgada	-250	6.0×10^{-2}	$1.00 \cdot 10^{-4}$
2009 Diaz-Chao ⁹	Pd ₁₆ S ₇	Lámina delgada	11.8	7.15×10^{-4}	$1.95 \cdot 10^{-5}$
2009 Diaz Chao ⁹	PdS	Lámina delgada	-268	5.62×10^{-2}	$1.28 \cdot 10^{-4}$
2010 Radha ¹¹	Pd ₄ S	Lámina delgada	-	1.65×10^{-5}	-
2012 Gustems ¹²	PdS + PdS ₂ (39%)	Lámina delgada	+330	8.60×10^{-1}	$1.27 \cdot 10^{-5}$
2012 Gustems ¹²	PdS + PdS ₂ (64%)	Lámina delgada	+450	7.60×10^{-1}	$2.66 \cdot 10^{-5}$
2013 Bhatt ⁸	Pd ₄ S	Lámina delgada	-6	1.59×10^{-5}	$2.26 \cdot 10^{-4}$
2013 Bhatt ⁸	PdS	Lámina delgada	-100	1.50×10^{-2}	$6.67 \cdot 10^{-5}$
2013 Bhatt ⁸	PdS ₂	Lámina delgada	-120	2.00×10^{-2}	$7.2 \cdot 10^{-5}$

Tabla 1-1. Propiedades de transporte de los diferentes sulfuros de paladio encontrados en bibliografía.

Las medidas de las propiedades de transporte de los sulfuros de paladio existentes en bibliografía son escasas y en muchos casos dispares, aunque usualmente el tipo de conductividad se mantiene. No es el caso del PdS₂ ortorrómbico donde no hay medidas suficientes para conocer la realidad de este material, añadiendo a la incertidumbre las medidas obtenidas en un estudio que indica que películas delgadas formadas por mezclas de PdS y PdS₂, siendo la proporción del último cercana al 50%, muestran conductividad tipo “p”. En concreto el coeficiente Seebeck medido de una lámina con un 39% de PdS₂ está cercano a $+330 \mu\text{VK}^{-1}$ ($\rho = 8.6 \cdot 10^{-1} \Omega\text{.cm}$), siendo de $+450 \mu\text{VK}^{-1}$ ($\rho = 8.6 \times 10^{-1} \Omega\text{.cm}$), con concentraciones de PdS₂ superiores ($\sim 64\%$)¹².

Se observa por lo tanto que, para la generación termoeléctrica, el sulfuro con mejores características es el PdS, con un factor de potencia del orden de $10^{-4} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$, y que se investiga

con mayor detalle para explorar la posibilidad de mejorar dichas propiedades. Este material además de disponer de un coeficiente Seebeck adecuado ($S \sim -100$ a $-300 \mu\text{VK}^{-1}$) y una baja resistividad ($\rho \sim 10^{-2} \Omega\text{cm}$) muestra estabilidad hasta los 500°C .

Estos valores de propiedades de transporte publicados apoyan la elección de la síntesis de sulfuro de paladio en el sistema “insitu” ya que nos va a permitir conocer las posibles fases que se encuentren en la muestra cotejando los valores de coeficiente Seebeck y resistividad que provea el experimento realizado y comparándolos con la bibliografía. Además es necesario aportar mayor número de datos a los que existen en la bibliografía con la intención de discutir las diferencias encontradas y conocer las causas de dichas diferencias.

Por lo tanto, en lo referente al PdS se ha realizado una recopilación un poco más amplia de las investigaciones realizadas en este material respecto a sus propiedades, no solo de transporte que hemos visto anteriormente, sino de tipo estructural y ópticas.

En la caracterización estructural se definió el grupo de cristalización del sulfuro de paladio, siendo este tetragonal del grupo espacial $P 4_2/m$ con parámetros de red $a = 6.43 \text{ \AA}$ y $c = 6.63 \text{ \AA}$ ¹³. También se encontró que otro de los sulfuros, el Pd_{16}S_7 , cristalizaba en celda cubica centrada en cuerpo (BCC), grupo espacial $I-43m$ con parámetro de red $a = 8.92 \text{ \AA}$. Estas dos estructuras diferentes nos permitirán diferenciar estos compuestos fácilmente mediante la caracterización estructural en XRD.

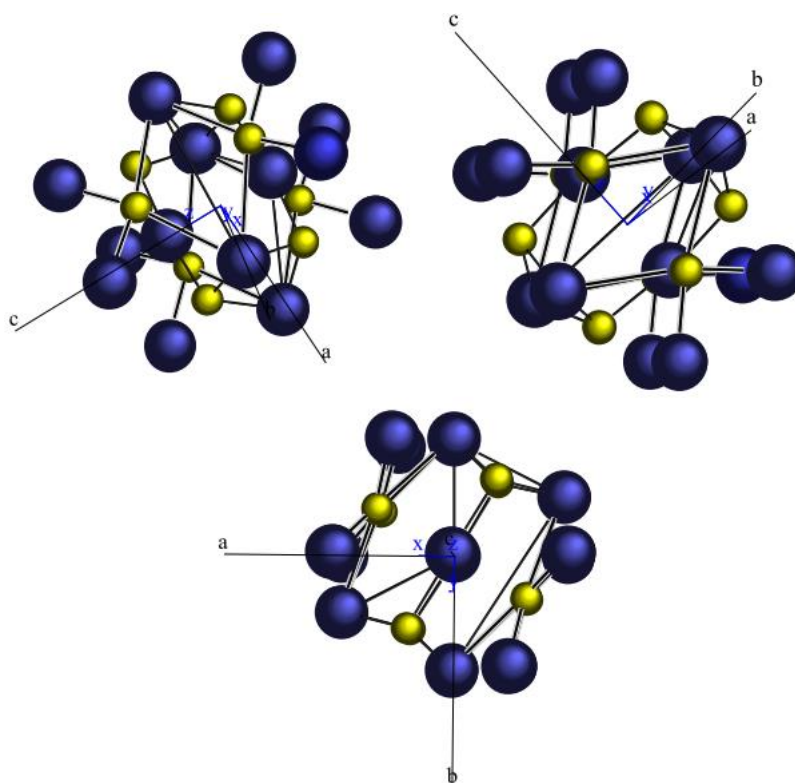


Fig. 1-2. Estructura del sulfuro de paladio (PdS) desde diferentes perspectivas.

No existe mucha información de la energía de banda prohibida del PdS, sin embargo como puede verse en la tabla 1-2, los valores más probables de los resultados publicados están entre 1.3 a 1.7 eV. La energía de banda prohibida del PdS sintetizado en lámina delgada (a partir de paladio depositado por evaporación térmica) se ha determinado por absorción óptica concluyendo que existe una transición directa de $E_g \sim 1.45 - 1.7 \text{ eV}$ ^{2, 9}.

Referencia	Mat.	Tipo	Obtención	E _g (eV)
1965 Hulliger ⁷	PdS	Volumen	Eléctrico	0.5
1965 Hulliger ⁷	PdS ₂	Volumen	Eléctrico	0.8
1987 Folmer ¹⁴	PdS	Partículas	Fotoelectroquímica	<2.0
1989 Savinov ¹⁵	PdS	Partículas	Absorción óptica	1.3
2002 Malik ¹⁶	PdS	Nanopartículas	Absorción óptica	2.17
2007 Ferrer ²	PdS	Lámina delgada	Absorción óptica	1.6
2009 Diaz-Chao ⁹	PdS	Lámina delgada	Absorción óptica	1.45/1.7/
2012 Bhatt ¹⁷	PdS	Lámina delgada	Absorción óptica	1.32
2012 Bhatt ¹⁷	PdS ₂	Lámina delgada	Absorción óptica	1.35
2014 Ehsan ¹⁸	PdS	Lámina delgada	Absorción óptica	1.56
2015 Barawi ¹⁹	PdS	Lámina delgada	Absorción óptica	1.36

Tabla 1-2. Energías de banda prohibida E_g del PdS encontrados en bibliografía. Se incluye el valor de E_g del PdS₂ para comparación.

Generalmente la forma de sintetizar sulfuros de paladio es por reacción directa con azufre, dada la reactividad del paladio con el azufre. Existen varios estudios de sulfuración de láminas delgadas de paladio que proponen diferentes mecanismos de síntesis. Díaz Chao et al estudió el mecanismo de formación alcanzando una temperatura de muestra (película de Pd) de 330 °C y de azufre de 80 °C, realizando templados de la muestra en diferentes momentos de la sulfuración, y se obtuvo PdS y Pd₁₆S₇ ⁹. El control de la presión de azufre en este trabajo se realizó mediante el control de su temperatura.

Sin embargo en Bhatt et al. ¹⁷ se llevó a cabo este control de presión de azufre mediante la utilización de una cámara de vapor donde se calienta polvo de azufre a 150 °C, generando vapor de azufre a presión de 429 kPa. Este vapor se arrastra con una corriente de Argón hasta una cámara de activación donde se dispone la temperatura que debe adquirir el gas de azufre, calentándolo a diferentes temperaturas de activación (550°C, 600°C y 700°C). Una vez calentado se introduce en la cámara de sulfuración donde se encuentra la muestra de Paladio y donde se dispone de una temperatura de sulfuración de 500°C, obteniendo Pd₄S, PdS y PdS₂ respectivamente. Se observa en estos trabajos que el control de la presión de azufre juega un papel determinante en la fase sintetizada pero sin embargo no se observan coincidencias, en las propiedades de transporte de los materiales obtenidos, con los trabajos publicados anteriormente.

Tal como se observa en estos dos trabajos los mecanismos de síntesis utilizados son muy diferentes generando resultados que recomiendan una investigación más profunda de la síntesis de los sulfuros de paladio en función de la temperatura de muestra y de la presión de azufre existente. En el presente trabajo se realizara la sulfuración de paladio por dos vías. La primera se realizará con la temperatura de control de presión de azufre igual a la temperatura de muestra, en varias temperaturas, manteniendo los tiempos de síntesis, tratando de observar las diferentes propiedades de transporte de los materiales obtenidos, para tratar de determinar una posible

influencia de la temperatura sobre dichas propiedades. Por otro lado se realizará la sulfuración de paladio en el sistema “in situ” a varias presiones de azufre y distintas temperaturas de muestra y se discutirá la formación de las diferentes fases de sulfuro de paladio encontradas así como las propiedades de transporte que resulten de cada uno de los materiales sintetizados.

2 SULFURACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE PALADIO.

2.1 Preparación de las muestras.

Para la obtención de películas delgadas de paladio, se ha realizado evaporación térmica de paladio (dispuesto en láminas de Goodfellow con pureza de 99.95% y espesor de 125 μm) sobre dos tipos de sustratos (vidrio sodalima y cuarzo), tal como se describe el Capítulo 2. Todos los sustratos utilizados han sido limpiados previamente por ultrasonidos con tricloroetileno, acetona y metanol de manera secuencial, y secados en mufla a temperatura de 60° C. Las láminas delgadas obtenidas tienen espesores ~ 20 nm.

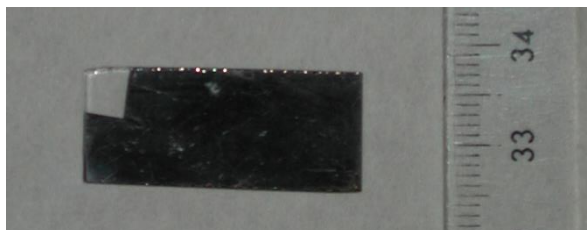


Fig. 2-1. Lámina delgada de Pd sobre sustrato de vidrio.

Se ha confirmado, por XRD que el material obtenido es paladio, sin observar óxidos u otro tipo de impurezas (Fig. 2-2). El coeficiente Seebeck de estas láminas es $S \sim (6 \pm 0.5) \mu\text{VK}^{-1}$ y la resistividad medida ha sido $\rho \sim 1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, lo que muestra carácter metálico con bajo coeficiente Seebeck y baja resistividad. El tamaño de cristalito de paladio es cercano a $D_{v(111)} \sim (15 \pm 2) \text{ nm}$ y el sistema de cristalización es cúbico con parámetro de red $a = (3.900 \pm 0.005) \text{ \AA}$ (JCPDS-ICDD-01-087-0638).

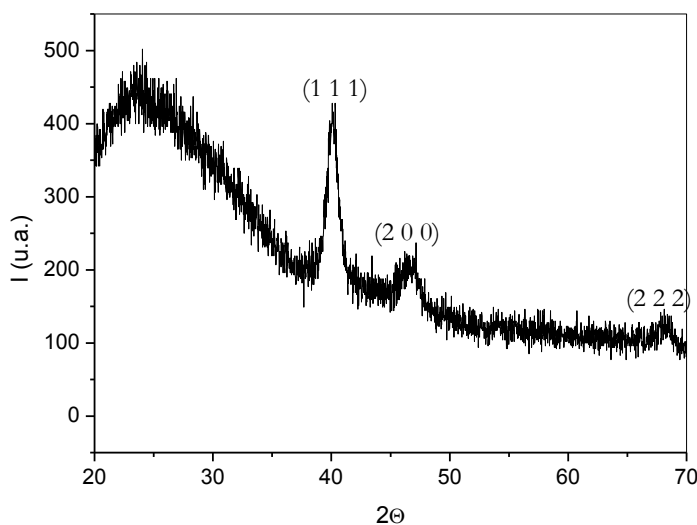


Fig. 2-2. Difractograma de rayos X de una película delgada de Pd. (JCPDS-ICDD-01-087-0638).

Posteriormente se ha realizado la sulfuración de las películas de paladio obtenidas. Para ello se han dispuesto las películas delgadas de paladio en el interior de una ampolla de vidrio, junto a polvo de azufre (Merck con pureza de 99.9% a una presión de vacío de $\sim 5 \times 10^{-6}$ mbar que corresponde a vacío de bomba difusora). Esta ampolla se introduce en un horno con el que se consigue la temperatura de sulfuración de la muestra (que será igual a la temperatura del azufre), aplicando una velocidad de calentamiento de 2 horas en todos los casos (velocidad de calentamiento = $T/2$ °C/h). La cantidad de azufre dispuesta debe ser suficiente para que exista una fase líquida de azufre, que estará en equilibrio con la fase gas, de tal manera que la presión de sulfuración será igual a la presión de vapor del azufre a la temperatura de sulfuración indicada (Apéndice I). Se realizan sulfuraciones a diferentes temperaturas entre los 200 °C y los 450 °C, siendo el tiempo de sulfuración en todos los casos, una vez alcanzada la temperatura de sulfuración, de 20 horas.

2.2 Caracterización estructural.

La caracterización estructural se ha realizado mediante difracción de rayos X (XRD), siendo el análisis realizado de tipo cualitativo mediante la identificación de las fases existentes en las muestras, y de tipo cuantitativo mediante el cálculo de los tamaños de cristalito y parámetros de red cristalina. En la figura 2-3 se muestran los difractogramas de películas delgadas de paladio de espesor inicial nominal ~ 20 nm sobre sustrato de vidrio, sulfuradas entre 200 °C y 450 °C de películas delgadas de paladio de espesor inicial nominal ~ 20 nm sobre sustrato de vidrio. Todos los patrones de difracción muestran una única fase de PdS de estructura tetragonal P 4₂/m (patrón JCPDS-ICDD 78-0206).

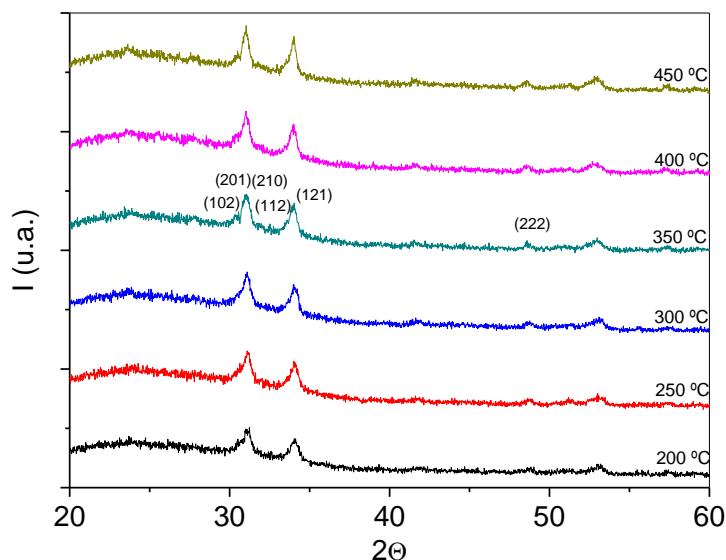


Fig. 2-3. Difractogramas de rayos X de películas delgadas de Pd sulfuradas a diferentes Ts donde se identifica PdS tetragonal (JCPDS-ICDD 78-0206).

De la misma manera se observa que las películas delgadas sulfuradas sobre sustrato de cuarzo muestran en todos los casos estructura correspondiente a PdS tetragonal, no observándose ninguna otra fase del sistema Pd-S. En la figura 2-4 se muestran los difractogramas de las películas sulfuradas en sustrato de vidrio y en sustrato de cuarzo, observándose resultados similares, siendo más cristalinas las láminas que han sido sulfuradas a mayor temperatura en ambos casos. La posición de los picos observada respecto a la mostrada por el PdS en volumen, esta desplazada hacia ángulos mayores en las láminas delgadas estudiadas.

Una vez obtenidos los difractogramas de las películas sobre sustrato de vidrio y de cuarzo, se analizan los picos correspondientes a los planos de difracción (112) y (211), y se calculan los valores de tamaño de cristalito y de parámetro de red. Se debe destacar que al ser películas delgadas de varias centenas de nm de espesor, los difractogramas obtenidos no muestran picos estrechos, por lo que varios no son aptos para la realización de cálculos de tamaño de cristalito o parámetros de red. Los valores de tamaño de cristalito obtenidos a partir del pico del difractograma correspondiente al plano (112) $D_{V(112)}$ (Å), mediante la fórmula de Scherrer²⁰ se muestran en la figura 2-5. En esta se observa un aumento del tamaño de cristalito con el aumento de la temperatura de sulfuración. En películas crecidas sobre sustrato de vidrio este valor se estabiliza en un valor cercano a 500 Å, que es menor que el tamaño de cristalito máximo obtenido en películas crecidas en sustrato de cuarzo ~1000 Å.

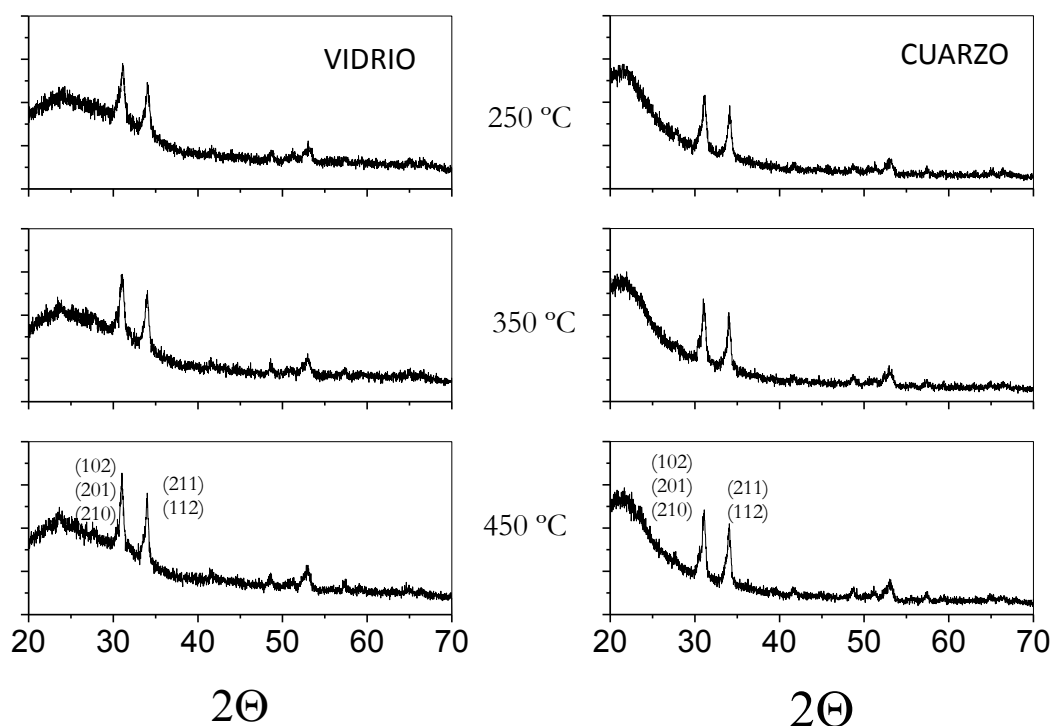


Fig. 2-4. Difractogramas de rayos X de películas delgadas de PdS crecidas sobre sustratos de vidrio (izquierda) y cuarzo (derecha), sulfuradas a diferentes temperaturas.

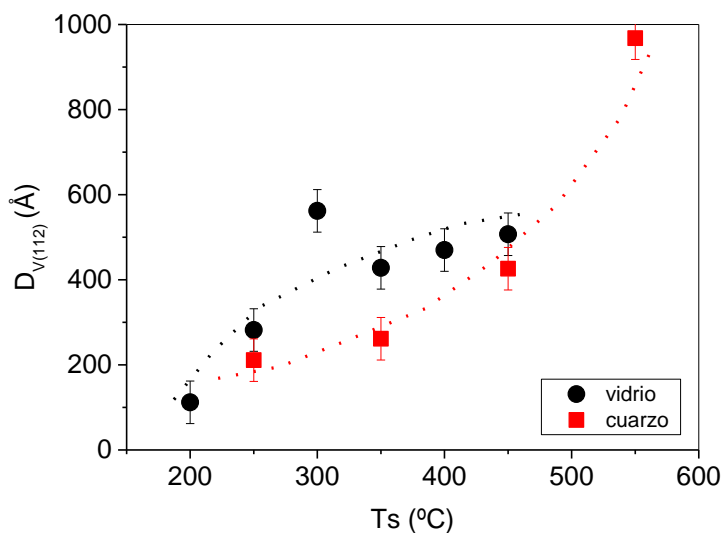


Fig. 2-5. Tamaño de cristalito en función de la temperatura de sulfuración.

Para obtener el volumen de celda del PdS se han calculado previamente los parámetros de red de las celdas de PdS, observando que en las películas delgadas sulfuradas sobre vidrio, dicho volumen crece con la temperatura sulfuración desde (268.89 ± 20) a (273.4 ± 20) Å³, siendo cuasi constante el volumen de celda de láminas crecidas sobre cuarzo e igual a (271 ± 20) , tal como se observa en la figura 2-6.

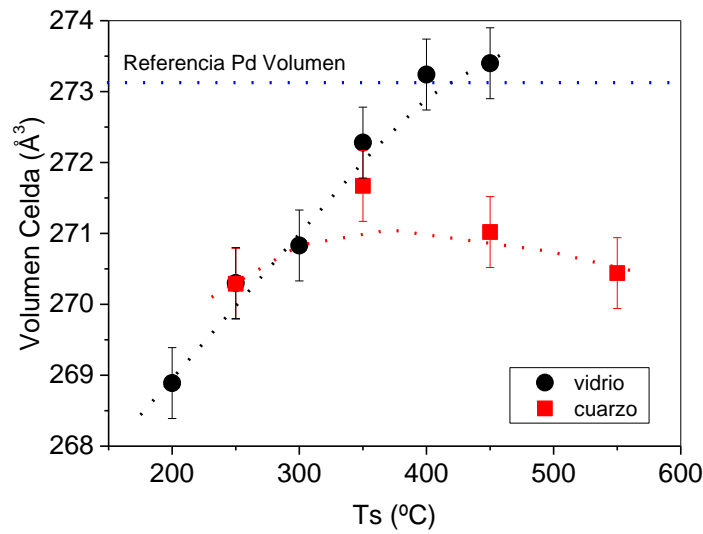


Fig. 2-6. Volumen de celda de PdS en función de la temperatura de sulfuración. Se compara con el volumen de celda de Pd en volumen ²¹.

2.3 Caracterización morfológica.

Se mide el espesor de las películas de paladio antes y después de la sulfuración y se observa un crecimiento de la misma, definido por el factor de crecimiento $d_{\text{PdS}}/d_{\text{Pd}}$ (espesor después de la sulfuración con respecto al espesor inicial).

Se observa en la figura 2-7 que en el caso de películas sobre sustrato de vidrio, el factor de crecimiento aumenta con la temperatura de sulfuración desde 1.5 a 200°C hasta alcanzar valores ~ 3 en una temperatura cercana a 400°C . Sin embargo, en las películas crecidas sobre cuarzo el factor de crecimiento es prácticamente constante en todo el rango de temperatura, con un valor de ~ 3 que corresponde al máximo observado en crecimiento en vidrio.

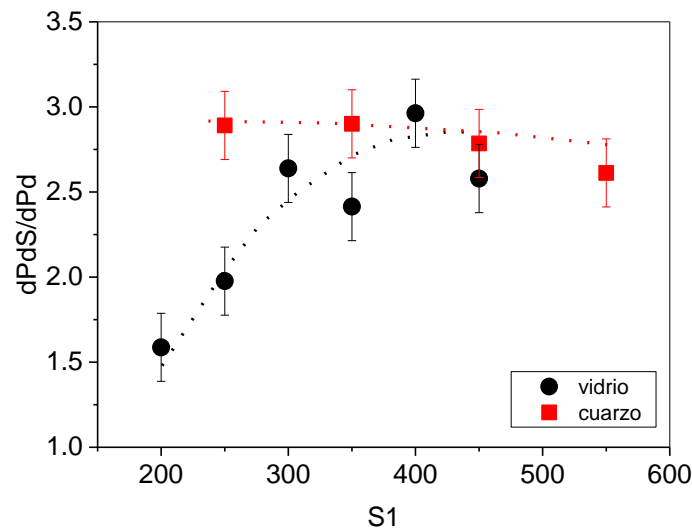


Fig. 2-7. Factor de crecimiento de películas de PdS en función de la temperatura de sulfuración.

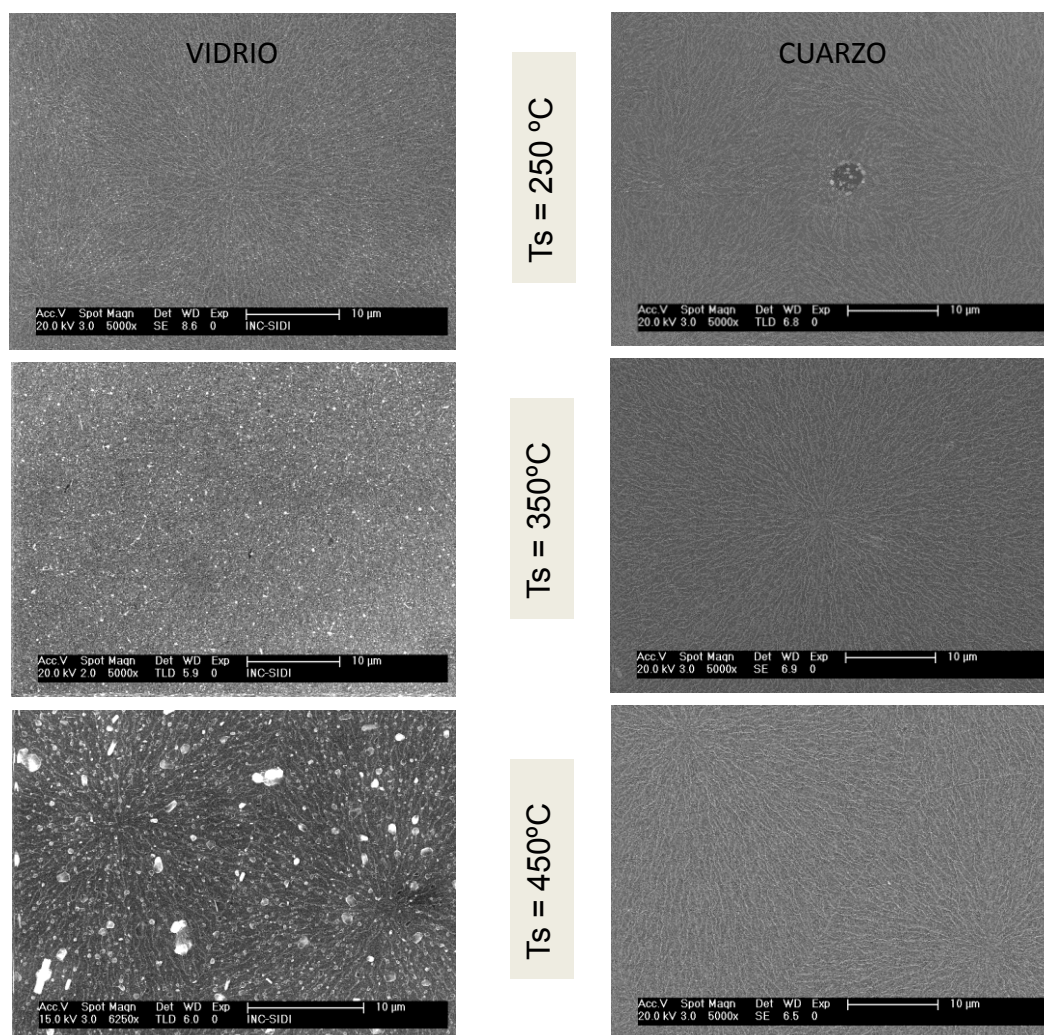


Fig. 2-8. Imágenes de FEG (escala 10 µm - x50000) de láminas delgadas de PdS crecido sobre sustratos de vidrio (izquierda) y cuarzo (derecha).

Para conocer la morfología se ha usado la técnica FEG (Field Emission Gun) que permite mejor resolución por su mayor capacidad de amplificación. Con esta técnica se puede determinar con grandes amplificaciones los tamaños de grano.

Se obtienen imágenes de FEG de la superficie de las películas delgadas de paladio sulfurado a diferentes temperaturas (Figs. 2-8 y 2-9). En el caso de películas sulfuradas sobre sustrato de vidrio se observa que una vez se aumenta la temperatura de sulfuración a 350°C aparecen partículas que cubren densamente todo el área de la lámina y que no se detectan en las películas sulfuradas a la misma temperatura sobre sustrato de cuarzo. Estas partículas crecen en tamaño una vez se aumenta la temperatura de sulfuración hasta 450°C. En la figura 2-9 se muestra en detalle esas partículas que crecen de tamaño cuando las sulfuraciones son a más alta temperatura en películas sobre sustrato de vidrio. Estas partículas no se observan en láminas sulfuradas sobre cuarzo.

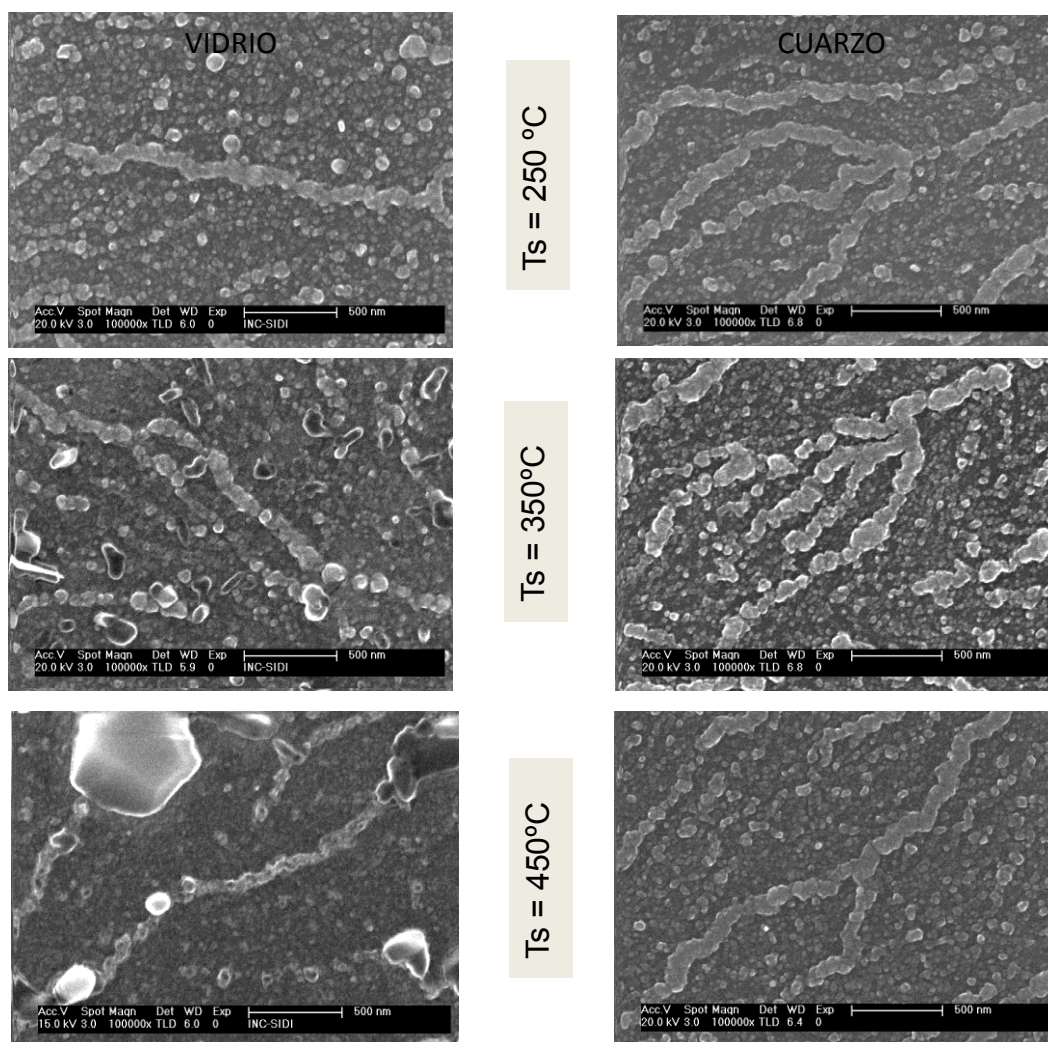


Fig. 2-9. Imágenes de FEG (escala 500 nm) de películas delgadas de PdS crecido sobre sustratos de vidrio (izquierda) y cuarzo (derecha).

2.4 Caracterización composicional.

Del análisis de las láminas delgadas con la técnica EDX, (energía incidente de 10 keV), se obtiene el contenido atómico en Pd y en S de las diferentes películas de paladio sobre sustrato de vidrio o sustrato de cuarzo, observándose que en todas ellas la relación estequiométrica S/Pd es cercana a 1. Esto sugiere la existencia de la fase PdS, confirmando los resultados de XRD. No obstante como se observa en la figura 2-10 en el caso de láminas sulfuradas sobre sustrato de vidrio, hay un crecimiento de la relación estequiométrica S/Pd con la temperatura de sulfuración desde 0.90 ± 0.05 a 200°C hasta 1.23 ± 0.05 a 450°C . Este crecimiento es inferior en el caso de películas crecidas en sustratos de cuarzo siendo la relación S/Pd igual a 0.92 ± 0.05 .

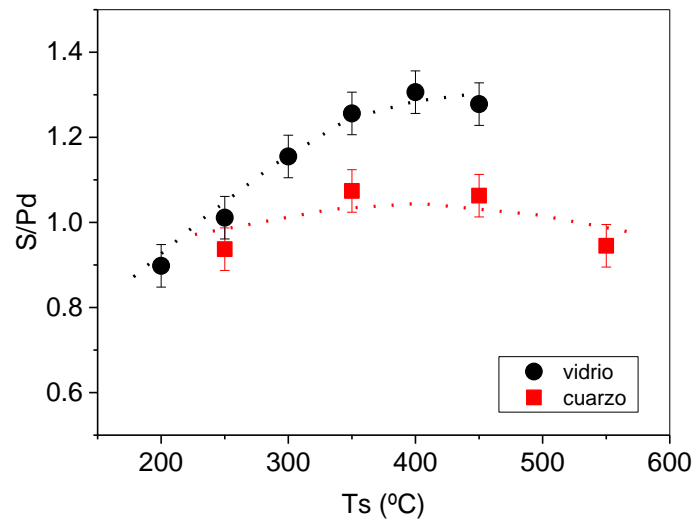


Fig. 2-10. Relación S/Pd en función de la temperatura de sulfuración.

Habiendo sido confirmada la existencia de una única fase PdS por difracción de rayos X (XRD) y no encontrándose ninguna fase más, la relación estequiométrica esperada S/Pd debería ser igual a 1. Los valores mayores o menores a 1 indican la presencia de vacantes de Paladio o vacantes de azufre respectivamente, dentro del rango de estabilidad del PdS.

2.5 Caracterización propiedades transporte.

Se ha realizado la caracterización de las muestras de PdS sobre vidrio y cuarzo, mediante las técnicas experimentales descritas en el capítulo experimental para medida de resistividad y medida del coeficiente Seebeck. La resistividad de las muestras de paladio obtenida se sitúa entre valores de $0.1 \Omega\text{cm}$ y $0.01 \Omega\text{cm}$. Las muestras sulfuradas sobre vidrio muestran, a partir de 250-300 °C, un aumento de resistividad de cerca de un orden de magnitud, aumento que no es observable en las láminas sulfuradas sobre cuarzo donde el valor de resistividad se mantiene constante en todo el rango de temperaturas e igual a $(9.4 \pm 0.1 \times 10^{-3}) \Omega\text{cm}$, tal como se observa en la figura 2-11.

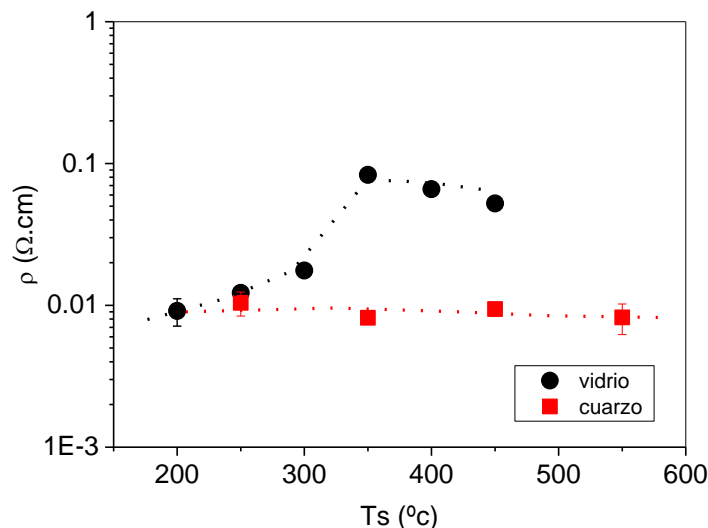


Fig. 2-11. Resistividad en función de la temperatura de sulfuración.

El coeficiente Seebeck de las películas sulfuradas se encuentra entre -110 y $-160 \mu\text{VK}^{-1}$, mostrando todas ellas conductividad tipo "n". En las película de PdS sobre vidrio se observa una tendencia al aumento del valor absoluto del coeficiente Seebeck con la temperatura desde -111

± 10) μVK^{-1} a 200°C hasta (-158 ± 2) μVK^{-1} a 450°C , sin embargo, la tendencia es totalmente diferente en muestras crecidas sobre cuarzo, donde se observa una disminución del valor absoluto del coeficiente Seebeck desde (-138 ± 2) μVK^{-1} a 250°C hasta (-115 ± 2) μVK^{-1} a 450°C , tal como se observa en la figura 2-12.

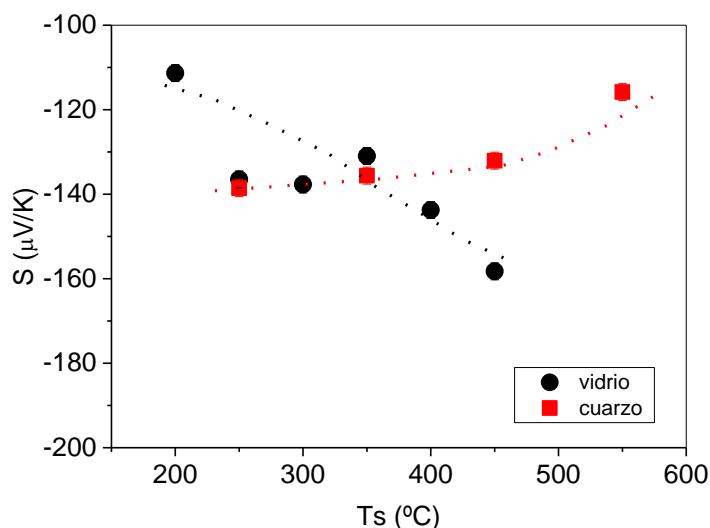


Fig. 2-12. Coeficiente Seebeck en función de la temperatura de sulfuración.

2.6 Caracterización propiedades ópticas.

La caracterización óptica se ha realizado por espectroscopia óptica midiendo la transmitancia y reflectancia de las muestras como se ha comentado en el Capítulo 2 y calculando el coeficiente de absorción óptica. En la figura 2-13 se muestran las reflectancias y transmitancias de las películas delgadas de PdS sulfuradas a diferentes temperaturas, sobre vidrio, donde puede verse la similitud de los valores obtenidos en las diferentes energías (o longitudes de onda).

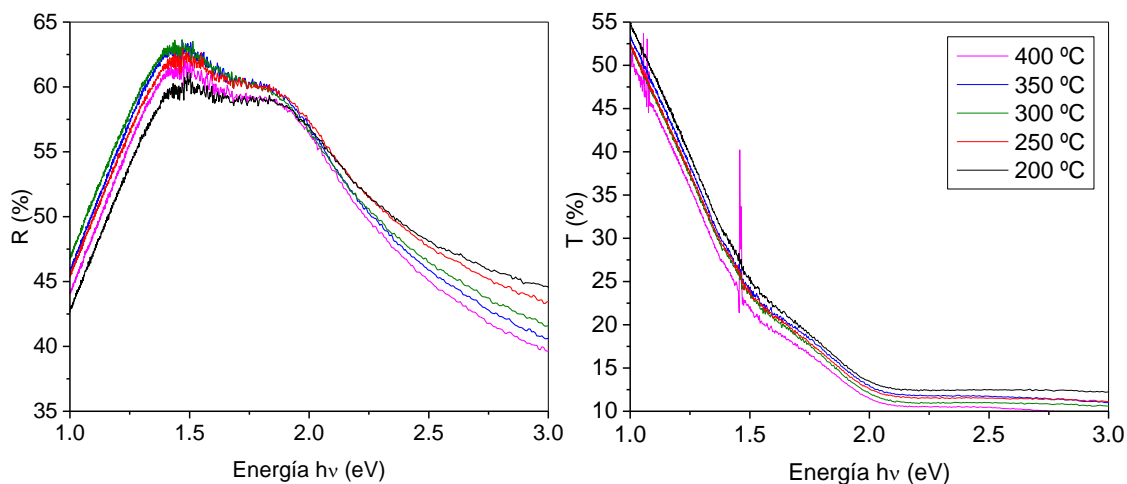


Fig. 2-13. Reflectancia (R) y Transmitancia (T) de las muestras depositadas en vidrio.

A partir de las medidas de reflectancia y transmitancia óptica de las muestras, se obtienen los coeficientes de absorción óptica de cada una de ellas en función de la energía del haz de luz (o la longitud de onda de la misma), usando las ecuaciones descritas en el Capítulo 2. Se muestra como ejemplo en la figura 2-14 el coeficiente de absorción medido sobre dos muestra crecidas sobre vidrio y cuarzo a 450°C .

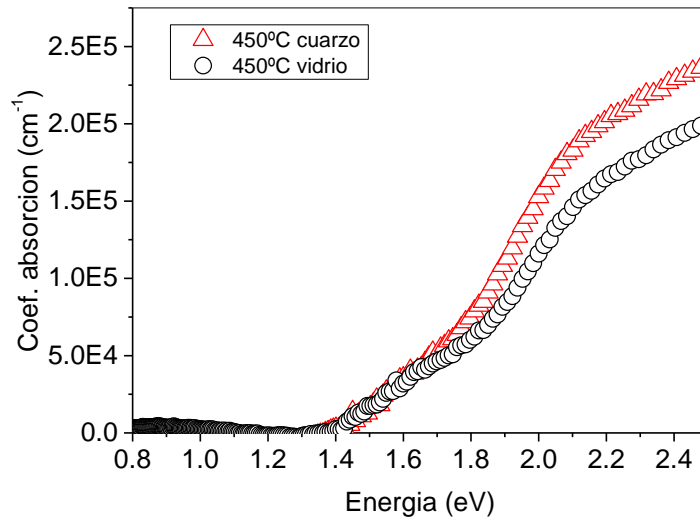


Fig. 2-14. Curva de absorción óptica de dos películas de PdS sobre sustrato de vidrio y cuarzo, sulfuradas a 450 °C.

A partir de los coeficientes de absorción, se estima la energía asociada a los diferentes tipos de transiciones entre niveles de energía, mediante aproximación lineal de $(\alpha h\nu)^n$ frente a $h\nu$ siendo $n = \frac{1}{2}$ para transiciones indirectas permitidas o $n = 2$ en el caso de transiciones directas permitidas, realizando una representación tipo Tauc ²². En el caso que nos ocupa la aproximación más ajustada corresponde a un valor de $n = 2$, observándose que en cada una de las curvas es posible realizar ajustes en zonas de distinta energía sugiriendo la existencia de dos transiciones energéticas directas permitidas cuyas energías denominamos E_{g1} y E_{g2} (Fig. 2-15).

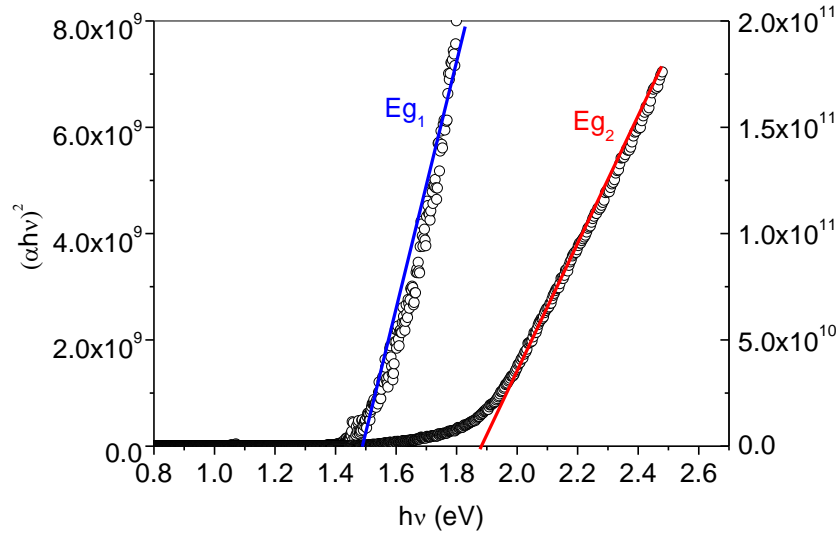


Fig. 2-15. Representación de Tauc de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ de una película de PdS sulfurada a 400 °C sobre vidrio.

En la figura 2-16 se observan dos regiones que representan las áreas formadas por las diferentes aproximaciones de los valores de $(\alpha h\nu)^2$ calculados a partir de los coeficientes de absorción de las diferentes laminas sulfuradas de paladio observando que el cruce de este área sobre el eje de abscisas define un rango de energías tanto para la transición E_{g1} como para la transición E_{g2} . El rango obtenido para E_{g1} se encuentra definido entre el valor mínimo de (1.49 ± 0.025) eV obtenido para láminas de paladio sulfuradas sobre sustrato de cuarzo y un valor máximo de (1.57 ± 0.025) eV para láminas de paladio sulfuradas sobre sustrato de vidrio. El rango obtenido para E_{g2} se encuentra definido entre el valor mínimo de (1.81 ± 0.025) eV obtenido para láminas de

paladio sulfuradas sobre sustrato de cuarzo y un valor máximo de (1.87 ± 0.025) eV para láminas de paladio sulfuradas sobre sustrato de vidrio.

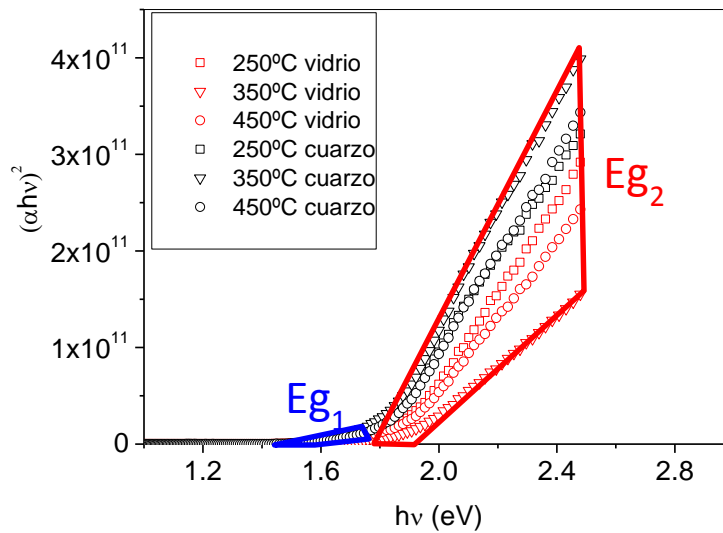


Fig. 2-16. Representación Tauc de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ con áreas de aproximaciones que definen rango de energías E_{g1} y rango de energías E_{g2} .

Se calculan las energías asociadas a las dos transiciones directas permitidas en todas las películas sulfuradas a distintas temperaturas tanto en películas de PdS sobre vidrio como en películas sobre cuarzo. Los valores de E_{g1} para películas de PdS sobre vidrio se mantienen constantes e independientes de la temperatura de sulfuración siendo (1.522 ± 0.025) a 200°C y (1.512 ± 0.025) eV a 450°C tal como se observa en la figura 2-17. Los valores del nivel energético E_{g2} en películas de PdS sobre cuarzo se mantienen constantes también con la temperatura de sulfuración siendo (1.52 ± 0.025) eV a 250°C y (1.495 ± 0.025) eV a 550°C . Los valores son muy similares a los observados en películas de PdS sobre vidrio (Fig. 2-17).

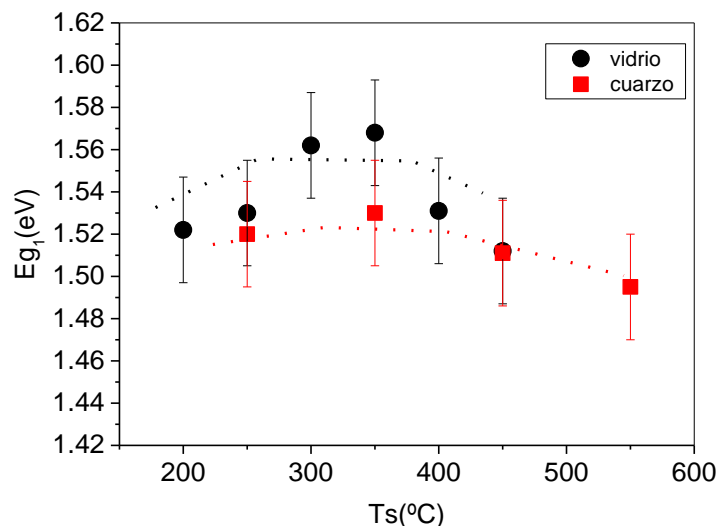


Fig. 2-17. Energía E_{g1} asociada a una transición directa permitida, calculada a partir de los datos de absorción óptica, en función de la temperatura de sulfuración.

En el caso de la energía E_{g2} , al igual que sucedía con la energía E_{g1} , los valores para películas de PdS sobre vidrio se mantienen constantes e independientes de la temperatura de sulfuración siendo (1.86 ± 0.025) a 200°C y (1.86 ± 0.025) eV a 450°C tal como se observa en la figura 2-18. Los valores del nivel energético E_{g2} en películas de PdS sobre cuarzo se mantienen constantes

también con la temperatura de sulfuración siendo (1.81 ± 0.025) eV a 250°C y (1.81 ± 0.025) eV a 550°C . Los valores son muy similares a los observados en películas de PdS sobre vidrio (Fig. 2-18).

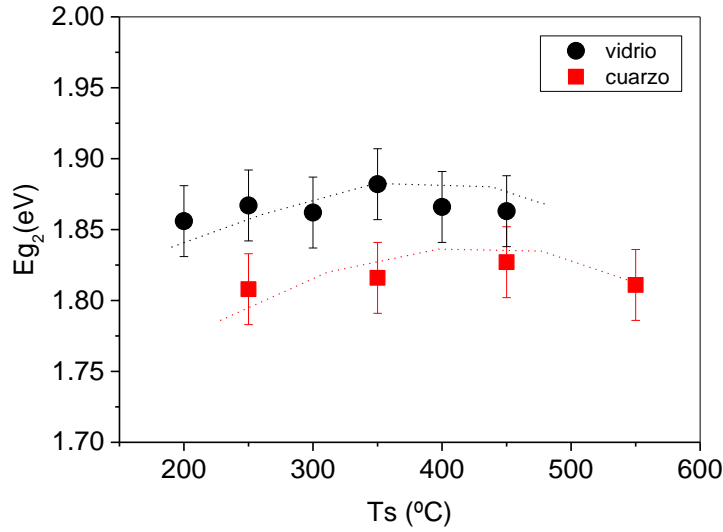


Fig. 2-18. Energía E_{g2} asociada a una transición directa permitida, calculada a partir de los datos de absorción óptica, en función de la temperatura de sulfuración.

2.7 Discusión.

En todo el rango de temperatura investigado (200°C a 550°C) se observa, que la sulfuración de una película delgada de paladio, con la temperatura de muestra igual a la temperatura de azufre (que determina la presión de vapor del azufre), genera una única fase cristalina de PdS con conductividad tipo "n". Esta fase cristalina, sintetizada película delgada, dispone de un volumen de celda que es en todos los casos, excepto en las realizadas a temperatura superior a 400°C sobre sustrato de vidrio, es menor que el volumen de celda de esta misma fase PdS sintetizada en volumen ²¹ y presenta un tamaño de cristalito que se incrementa con la temperatura de sulfuración.

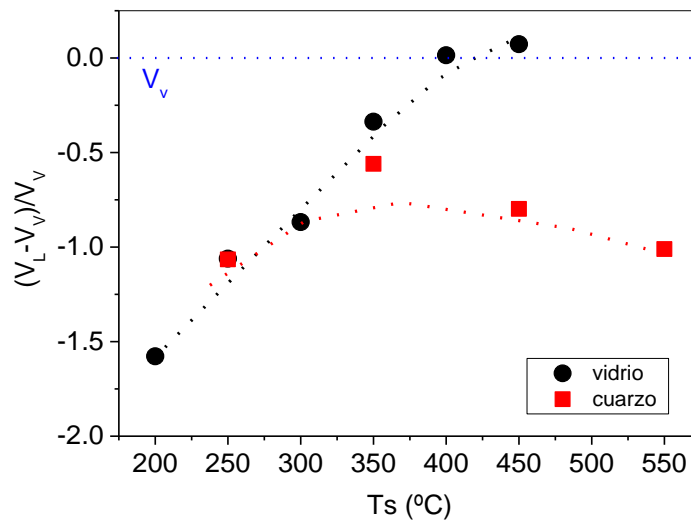


Fig. 2-19. Variación de volumen de celda en película delgada (V_L-V_V) respecto al volumen de celda de PdS en volumen ($V_V \sim 273.20 \text{ \AA}$) ²¹ en función de la temperatura de sulfuración.

Al obtener el parámetro de red de las películas de PdS, se observan celdas más contraídas, en general, que las observadas en PdS en volumen. No obstante esta contracción de celda en

películas crecidas sobre vidrio, va desapareciendo hasta alcanzar, a temperaturas superiores a 350 °C, valores de volumen de celda similares a los de PdS en volumen. No es así el caso de las películas crecidas en cuarzo donde la contracción de la celda es similar en todo el rango de temperaturas, tal como se observa en la figura 2-19.

En general, la síntesis en película delgada suele generar volúmenes de celda menores a los obtenidos en materiales sintetizados en volumen, y esto se debe a la existencia de vacantes en la red que podrían ser vacantes aniónicas o vacantes catiónicas. Usualmente en los sulfuros (FeS_2 , MnS_2 ,...) las vacantes aniónicas de Azufre (V_s) generan un aumento de la conductividad tipo "n", y las vacantes catiónicas del metal (V_{Pd}) incrementan la conductividad tipo "p". El PdS muestra una conductividad tipo "n" que, por lo tanto, puede ser debida a la existencia de una densidad de vacantes aniónicas (V_s) superior a la densidad de vacantes catiónicas (V_{Pd}).

La influencia del sustrato en las propiedades del PdS se muestra también a temperaturas superiores a 350 °C. Comparando las películas delgadas sintetizadas en ambos sustratos y sulfuradas a una temperatura superior a 350 °C, se observa que en las crecidas sobre vidrio aparecen en FEG partículas o formaciones (Fig. 2-9) en la superficie de la lámina que no aparecen en las crecidas sobre cuarzo, lo que confirma la influencia del sustrato en la morfología. Como puede observarse en las figuras 2-11 y 2-12 el sustrato influye también en las propiedades de transporte. La resistividad de las láminas depositadas sobre cuarzo es constante (en torno a $8 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$) e independiente de la temperatura de sulfuración, mientras que las láminas de PdS sobre vidrio muestran un aumento de la resistividad de casi un orden de magnitud a temperaturas de sulfuración $T > 350^\circ\text{C}$. Por su parte el coeficiente termoeléctrico aumenta en valor absoluto (aumentando su carácter tipo "n") con la temperatura de sulfuración, sin embargo en las películas depositadas sobre cuarzo el coeficiente Seebeck disminuye en valor absoluto (aumentando su carácter tipo "p") al aumentar la temperatura de sulfuración, principalmente a $T > 350^\circ\text{C}$.

Por lo tanto, parece clara la existencia de dos regiones bien definidas con diferentes propiedades. Mientras a $T < 350^\circ\text{C}$ no parece haber ninguna diferencia entre muestras crecidas en vidrio o en cuarzo, a $T > 350^\circ\text{C}$ hay diferencias en muchas propiedades. Un hecho significativo es las dos regiones que aparecen al representar la resistividad frente al volumen relativo de la celda (Fig. 2-20). i.e. las películas de PdS depositadas en vidrio que tienen una mayor resistividad son aquellas en las que, el volumen de la celda es igual que en PdS en volumen.

Este hecho sugiere que, en las muestras sulfuradas a $T > 350^\circ\text{C}$, se ha podido introducir sodio (Na) procedente del vidrio en el interior de la red de PdS, probablemente en una posición catiónica tal como se observa en trabajos realizados con PbS²³. De esta manera se reduce la conductividad debido a los huecos y el coeficiente Seebeck se hace más negativo, tal como se observa en la figura 2-12, y la resistividad crece. El aumento de resistividad debido al dopaje con sodio, ocurre también en materiales como el CuInS (CIS), donde el sodio provoca una disminución de la resistividad cuando la concentración de sodio es baja (el Na actúa como una impureza aceptora), y un aumento cuando la concentración es más alta, sugiriendo que en estas concentraciones el sodio se segrega en las fronteras de grano²⁴.

Para comprobar la hipótesis del efecto de sustrato y en particular del sodio, se han preparado y sulfurado películas delgadas de paladio sobre un precursor de sodio (fluoruro de sodio) en sustrato de cuarzo. La sulfuración se ha realizado con temperatura de muestra y de azufre de 300 °C y con películas de un espesor final ~ 35 nm. Los datos obtenidos muestran como la resistividad aumenta y el Seebeck se hace ligeramente más negativo pero es necesaria una investigación más detallada para confirmar este efecto.

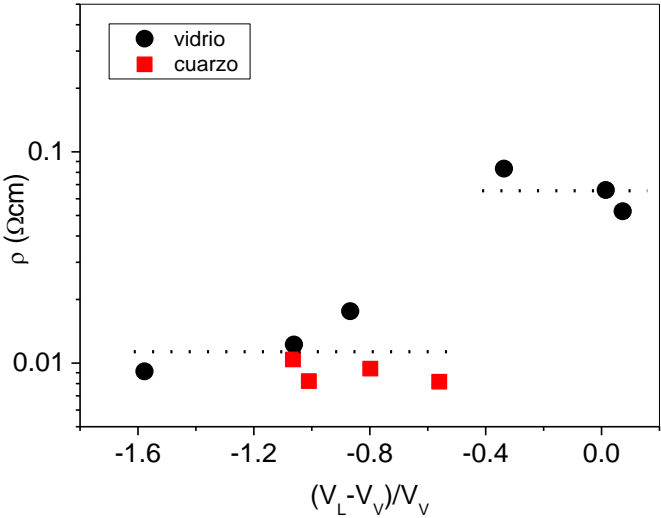


Fig. 2-20. Resistividad en función de la variación del volumen de celda en película delgada con respecto al volumen de celda del PdS en volumen ²¹.

Muestra	Sustrato	S (μVK^{-1})	ρ (Ωcm)	α ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$)
270115-7S	Cuarzo	-150	1.27×10^{-2}	2.19×10^{-4}
100215-5S	Cuarzo + Precursor NaF	-152	6.22×10^{-2}	3.76×10^{-5}

Tabla 2-1.Valores de S, ρ y α para películas de Pd sin/con precursor.

3 PROCESO DE FORMACIÓN PELICULAS DELGADAS DE PALADIO.

Una vez realizado el estudio de la sulfuración de películas de paladio a diferentes temperaturas, es necesario determinar cómo afectan las posibles variables involucradas en el proceso de sulfuración, y poder controlarlas para conseguir la formación de diferentes fases de sulfuro de Pd, con propiedades de transporte diversas. Las variables que controlan el proceso de sulfuración se pueden resumir en dos: la temperatura de muestra y la presión de azufre.

La temperatura de la muestra (temperatura de sulfuración), es la que determina la cinética de la reacción de sulfuración una vez el azufre esté ya reaccionado con el paladio en la película, y su control se realiza al introducir la muestra en el interior de una ampolla de vidrio que se encuentra con una presión residual de helio (sistema experimental del Capítulo 3). La presión de azufre, en nuestro caso, se controla con la temperatura más fría que puede existir en el sistema, en cuyo volumen se dispone de una cantidad de azufre en polvo suficiente en todos los casos para poder producir un equilibrio de líquido- vapor, controlando la presión total de azufre a través de la presión de vapor del azufre. Este polvo de azufre se encuentra en una cápsula de vidrio situada a su vez en el interior de la ampolla donde se encuentra la muestra. La zona en la que se encuentra el azufre se sitúa en el interior de otro horno que controla su temperatura, que en este caso es más fría que la de muestra y que sirve para controlar la presión de vapor del azufre tal como se ha comentado.

El control de la presión de azufre es necesario para investigar la influencia de la presión sobre la sulfuración de la lámina de paladio, pero a su vez se debe tener en cuenta que el gas de azufre estará compuesto por diferentes especies (S_2 , S_6 , S_7 , S_8) (Apéndice I) las cuales tienen mayor o menor reactividad. Así a una presión de azufre dada (por la temperatura de azufre), la temperatura en la zona de la muestra generará una determinada proporción entre las distintas especies. Por tanto interesa investigar la influencia que estas especies tienen en la sulfuración de las muestras.

Para este estudio se usaron láminas delgadas de paladio, evaporadas térmicamente desde una fuente de paladio (láminas de Goodfellow con pureza de 99.95% y espesor de 125 μm) sobre sustratos de vidrio, tal como se describe en el Capítulo 2. La selección de este sustrato se debe a la realización de sulfuraciones por debajo de $T \sim 350^\circ\text{C}$, temperatura a la cual, como se ha visto en el apartado anterior, este sustrato no muestra influencia sobre el proceso de sulfuración. Todas las películas de Paladio son de espesor ~ 40 nm. Se ha confirmado que las películas metálicas obtenidas son paladio por XRD. El coeficiente Seebeck medido en estas láminas es $S \sim (6 \pm 0.2)$ μVK^{-1} y la resistividad $\rho \sim 1 \times 10^{-4}$ Ωcm . El tamaño de cristalito determinado a partir de los difractogramas de XRD es cercano a $D_{(111)} \sim (15 \pm 2)$ nm y el sistema de cristalización es cúbico con parámetro de red $a = (3.900 \pm 0.005)$ Å (JCPDS-ICDD-01-087-0638).

La sulfuración de las láminas de paladio obtenidas se realiza en el sistema descrito en el Capítulo 3. Se han realizado experimentos variando la presión donde se ha fijado la temperatura de muestra en 300°C , y se ha variado la temperatura de control de presión de azufre desde temperatura ambiente hasta 175°C . También se han realizado experimentos de variación de temperatura de muestra, donde se han definido temperaturas desde 200°C hasta 300°C con temperatura de control de presión de azufre fijada en 175°C . En todos los casos se dispone de la muestra y la cápsula que contiene el azufre completamente sellada, en el interior de la ampolla. La cápsula de azufre se encuentra en vacío, realizado una vez fue introducido el polvo de azufre, por lo que está totalmente evacuada de cualquier gas diferente al azufre. La ampolla que contiene tanto muestra como ampolla de azufre, una vez alcanza la temperatura suficiente para la eliminar la humedad de la superficie de la muestra y del vidrio, se somete a un ciclo de presiones que consiste en realizar vacío de rotatoria hasta valores cercanos a 1×10^{-2} mbar e introducir helio hasta 1 mbar. Posteriormente se calientan ambos hornos a un ritmo de 40°C/h hasta alcanzar las temperaturas finales definidas. Una vez alcanzadas estas temperaturas se procede a la apertura de la ampolla de azufre dando comienzo al proceso de sulfuración, e iniciando la medida del coeficiente Seebeck y de la resistencia de muestra. El proceso termina 20 horas después de la apertura de la ampolla de azufre, disminuyendo la temperatura de los hornos hasta temperatura ambiente con un ritmo de enfriamiento de 40°C/h .

3.1 Influencia de la temperatura en las propiedades de la película sulfurada.

Se investiga la influencia de la temperatura en las propiedades de transporte de películas sintetizadas a una presión de azufre fija controlada por su temperatura, siendo esta 175°C . Teniendo en cuenta que el paladio es muy sensible a la sulfuración y que el sistema "in situ"

dispone de partes que, aun siendo limpiadas mediante lijado y ultrasonidos de tricloroetileno, acetona y alcohol, pueden tener una ligera contaminación de azufre, se toma un valor inicial de referencia del coeficiente Seebeck que permite sugerir la fase en la que se encuentra el material al inicio de la sulfuración. Esto ocurre porque el sistema alcanza una temperatura suficientemente alta para que, en caso de existir una ligera atmósfera de azufre debida a esa ligera contaminación, pueda tener cierta capacidad de sulfuración. En la tabla 3-1 se muestran los coeficientes Seebeck medidos antes de la apertura de la ampolla que contiene el azufre.

Muestra	T _m (°C)	S (μVK ⁻¹)
2A	300	+2.5 ± 0.5
3B	250	-7.0 ± 0.5
2B	200	+16.0 ± 0.5

Tabla 3-1. Coeficiente Seebeck del material al inicio de sulfuración. (Control temperatura de muestra).

Tal como se comentó en la introducción del capítulo y vistos los valores del coeficiente termoeléctrico de los diferentes compuestos de Pd-S observamos que al principio del proceso el coeficiente Seebeck presenta valores entre 16 y -7 μVK⁻¹. Esto sugiere que la película de paladio se ha modificado ligeramente confirmando la existencia de una ligera contaminación por azufre. Se propone la existencia de compuestos Pd/Pd₄S o incluso Pd₄S. Es difícil establecer el material inicial de partida, al no poder analizarlo, ya que este se transforma en el proceso de sulfuración. Se debe tener en cuenta que el coeficiente termoeléctrico del paladio en volumen está establecido como negativo aumentando en valor absoluto con la temperatura, sin embargo, las películas delgadas de paladio muestran un valor inicial positivo por lo que este valor debe tornarse en negativo con el calentamiento sin conocer exactamente el valor. Por otro lado no se cuenta con valores del coeficiente Seebeck de Pd₄S en función de la temperatura aunque existe publicado un valor a temperatura ambiente de -6 μVK⁻¹ ⁸. El valor más discordante se presenta para la muestra de temperatura de 200°C donde se podría establecer la existencia de Pd₁₆S₇, sin embargo la realización de múltiples inicios de sulfuración donde se repite el proceso de calentamiento hasta esta temperatura, arrojan en los análisis XRD que los materiales encontrados en esta etapa, anterior a la apertura de ampolla de azufre, son Pd y Pd₄S.

La sulfuración de las muestras se lleva a cabo durante 20 horas. En las figuras 3-1 y 3-2 se observan las variaciones que sufren las propiedades de transporte de la película durante el proceso de sulfuración. La muestra 2A sulfurada a 300°C aumenta su coeficiente Seebeck desde (+2.52 ± 0.2) μVK⁻¹ hasta aproximadamente ~ (-290 ± 5) μVK⁻¹ a 300°C y su resistencia aumenta desde 90 Ω hasta un valor cercano a ~ 1240 Ω confirmando la transformación del material de metal a semiconductor. En el caso de la muestra 3B, sulfurada a 250 °C, el coeficiente Seebeck varía desde (-7 ± 0.2) μVK⁻¹ hasta ~ (-225 ± 5) μVK⁻¹ a 250°C y su resistencia aumenta desde 90 Ω hasta un valor cercano a ~1800 Ω siendo, por lo tanto, el material final semiconductor. Sin embargo en el caso de la muestra 2B sulfurada a 200°C se observa un coeficiente Seebeck que no evoluciona siendo su valor inicial de (+16 ± 0.5) μVK⁻¹ y el final de (+14 ± 0.5) μVK⁻¹ siendo su resistencia a lo largo del proceso cercana a 55 Ω, indicando una ausencia de transformación de la película metálica en semiconductor.

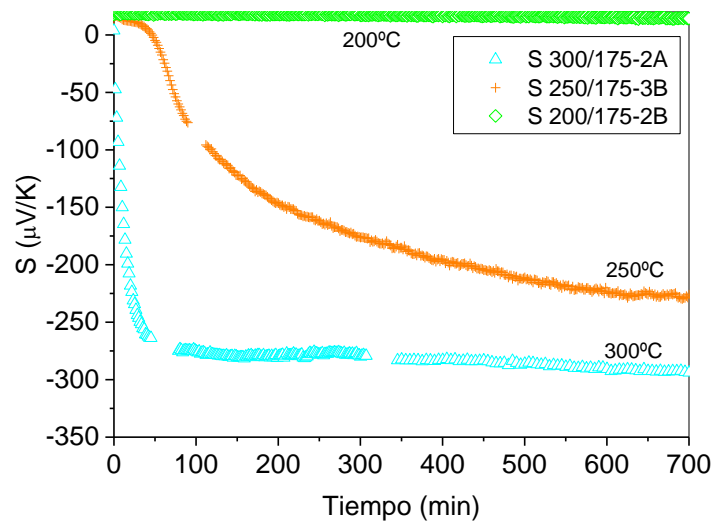


Fig. 3-1. Variación del coeficiente Seebeck de la película en función del tiempo sulfuración para diferentes temperaturas y misma presión de azufre.

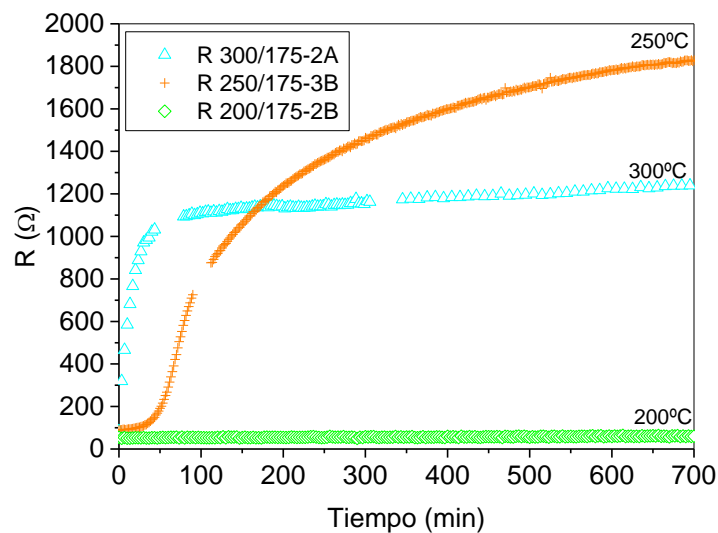


Fig. 3-2. Variación de la resistencia de la muestra en función del tiempo sulfuración para diferentes temperaturas de muestra y misma presión de azufre.

3.1.1 Caracterización estructural.

La caracterización estructural se ha realizado mediante difracción de rayos X (XRD), siendo el análisis realizado de tipo cualitativo mediante la identificación de las fases existentes en las muestras. En la figura 3-3 se muestran los difractogramas de las películas delgadas de paladio de espesor inicial nominal ~ 40 nm sulfuradas sobre sustrato de vidrio. El patrón de difracción de la muestras 2A sulfurada con temperatura de muestra de 300°C corresponde a una única fase de PdS de estructura tetragonal $P4_2/m$ (patrón JCPDS-ICDD 78-0206). El patrón de difracción de la muestra 2B sulfurada a temperatura de muestra de 200°C, corresponde a una única fase de Pd_{16}S_7 de estructura cúbica $I-43m$ (patrón JCPDS-ICDD 30-0884). Sin embargo, la muestra sulfurada a 250°C muestra un patrón de difracción donde se observa la existencia de las dos fases, PdS y Pd_{16}S_7 según los patrones mencionados anteriormente.

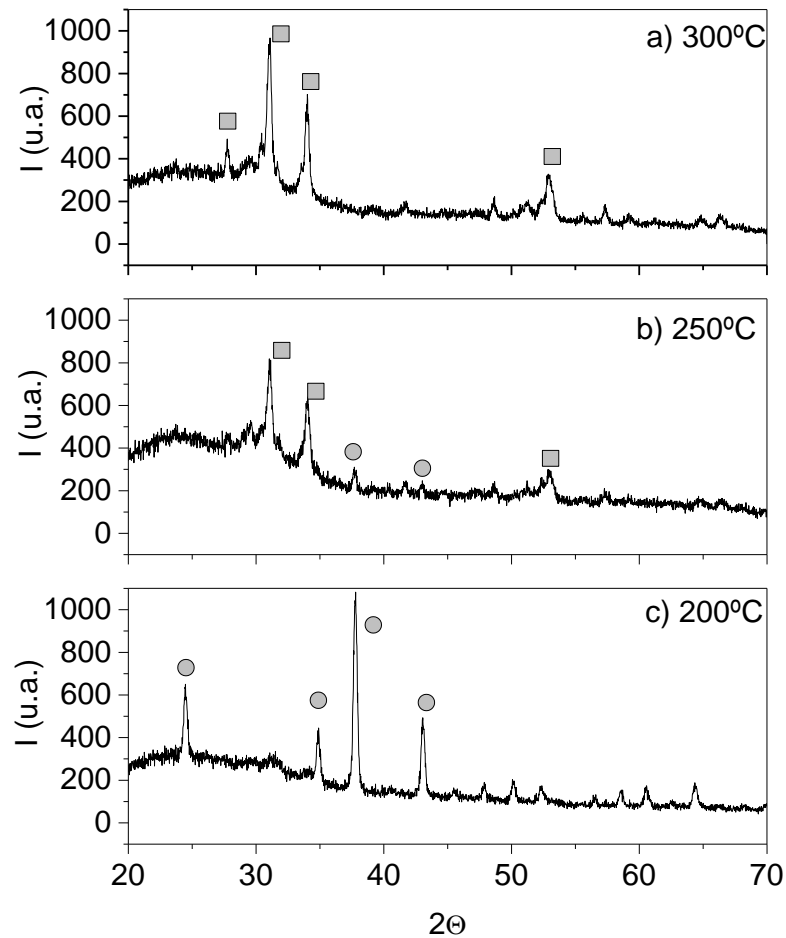


Fig. 3-3. Difractogramas de rayos X de películas delgadas de paladio de 40 nm de espesor, sulfuradas a (a) 300°C, (b) 250°C, y (c) 200°C con presión de azufre correspondiente a 175°C. (■) PdS, (●) Pd₁₆S₇.

3.1.2 Caracterización morfológica.

Tal como se realizó anteriormente se mide el espesor de las películas de paladio antes y después de la sulfuración y se observa el factor de crecimiento $d_{\text{PdS}}/d_{\text{Pd}}$. Se observa en la figura 3-4 que, el factor de crecimiento aumenta con la temperatura de muestra desde 1.9 a 200°C hasta alcanzar valores ~ 2.5 a partir de 250°C manteniéndose el valor a 300°C.

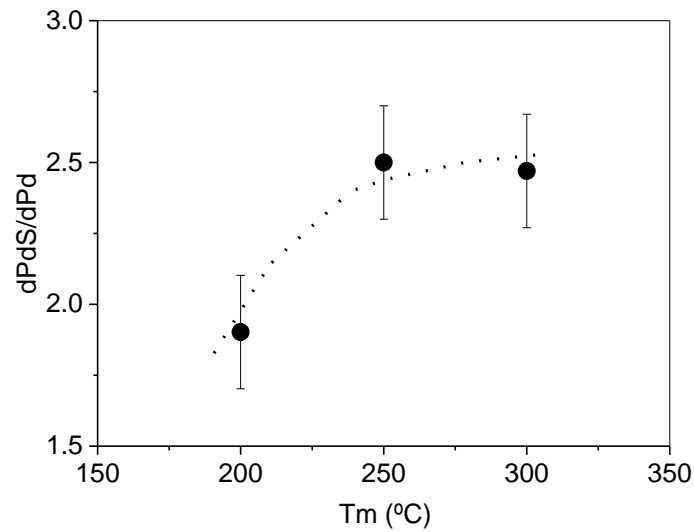


Fig. 3-4. Factor de crecimiento de películas de Pd sulfuradas “in situ” con variación de temperatura de muestra y presión de azufre correspondiente a 175 °C.

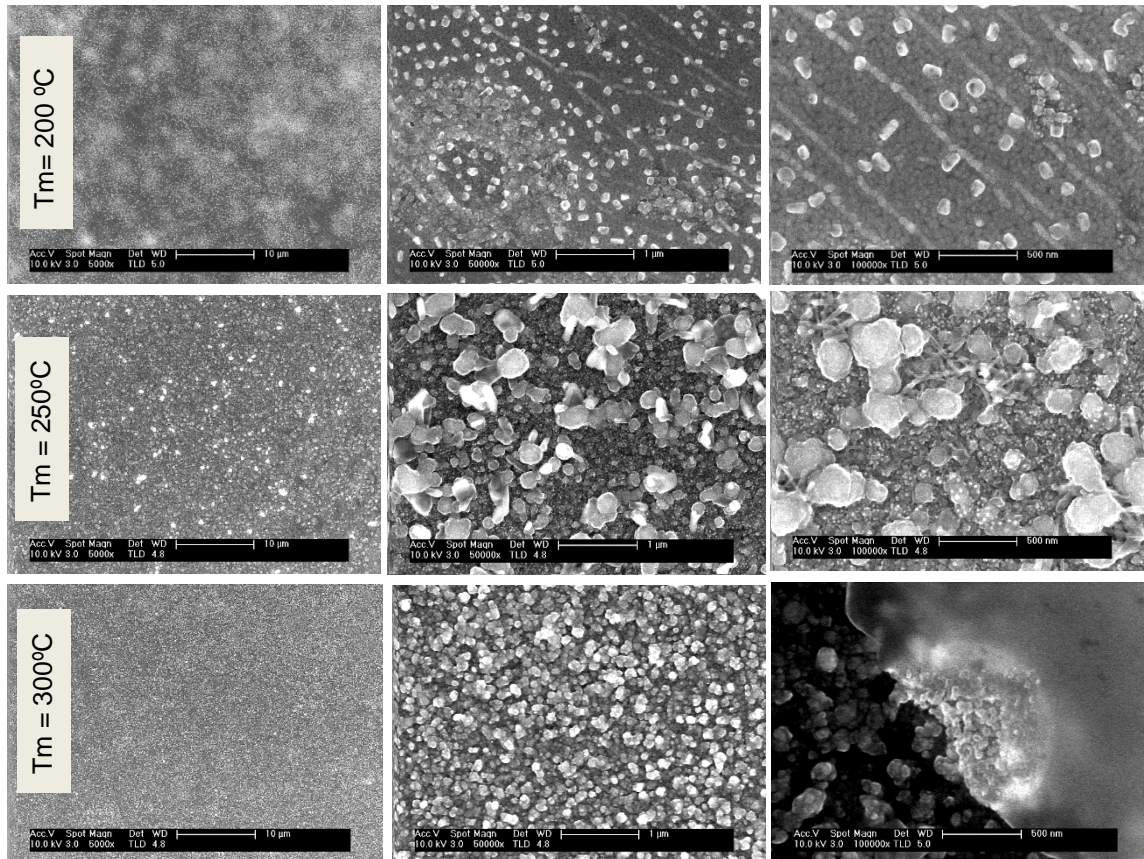


Fig. 3-5. Imágenes de FEG (escala 10 μm, 1 μm y 500 nm) de láminas de Pd sulfuradas “in situ” con variación de temperatura de la muestra y presión de azufre correspondiente a 175 °C.

Para conocer la morfología se ha usado la técnica FEG (Field Emission Gun). Se obtienen imágenes de FEG de la superficie de las películas delgadas con diferentes aumentos (X 5000, X 50000 y X 100000), tal como se observa en la figura 3-5. Se observan diferencias importantes en las imágenes obtenidas, siendo el tamaño de partícula mayor en el caso de temperatura de muestra de 250 °C y con una forma más redondeada (~300 nm). En temperatura de muestra de 200 °C se observa la aparición de partículas de ~100 nm sobre una base probablemente metálica con un grano no perceptible en tamaño. La película que se sulfura con temperatura de 300 °C

muestra en las imágenes de 50000 aumentos una dispersión uniforme de partículas de $\sim 200\text{nm}$ muy homogénea.

3.1.3 Caracterización composicional.

En el análisis de láminas delgadas con la técnica EDX, con una energía incidente de 10 keV, se observa el contenido atómico en Pd y en S de las diferentes películas. En las muestras 2A y 3B la relación estequiométrica S/Pd es cercana 1, sugiriendo la existencia mayoritaria de la fase PdS, confirmando los resultados obtenidos de XRD en el caso de la muestra 2A e indicando la existencia en el caso de la muestra 3B una fase muy predominante de PdS sobre la otra fase existente observada por XRD, Pd_{16}S_7 . En la figura 3-6 se puede ver, que hay un crecimiento de la relación estequiométrica S/Pd con la temperatura de muestra que va desde (0.70 ± 0.05) a 200°C hasta (1.10 ± 0.05) a 300°C .

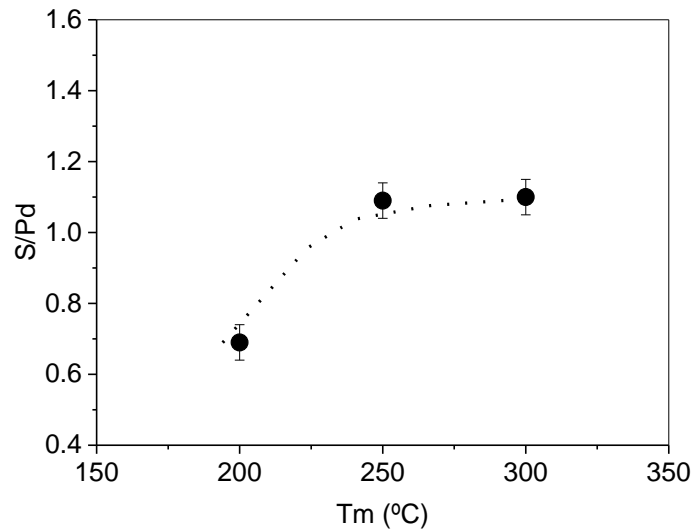


Fig. 3-6. Relación S/Pd de láminas sulfuradas de Pd "in situ" con variación de temperatura de muestra y presión de azufre correspondiente a 175°C .

3.1.4 Caracterización propiedades transporte.

Las propiedades de transporte finales de las películas medidas a temperatura ambiente y al aire ("ex situ") se muestran en la tabla 3-2 y en la figura 3-7. Se observan unos valores finales de coeficiente Seebeck y de resistividad que sugieren que las muestras 2A y 3B son materiales semiconductores mientras la muestra 2B es un material con comportamiento metálico.

Muestra	T _m (°C)	S (μVK^{-1})	ρ ($\Omega.\text{cm}$)	α ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$)
2A	300	-346 ± 5	$(5.4 \pm 0.1) \times 10^{-2}$	2.2×10^{-4}
3B	250	-127 ± 2	$(2.6 \pm 0.1) \times 10^{-2}$	6.1×10^{-5}
2B	200	13.2 ± 0.5	$(7.2 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	2.4×10^{-5}

Tabla 3-2. Propiedades de transporte finales medidas a temperatura ambiente.

En la figura 3-7 se observa como aumenta el coeficiente Seebeck desde $(13.2 \pm 0.5) \mu\text{VK}^{-1}$ con temperatura de muestra a 200°C hasta $(-346 \pm 5) \mu\text{VK}^{-1}$ con temperatura de muestra a 300°C , siendo el aumento de la resistividad entre estas mismas temperaturas desde $(7.2 \pm 0.1) \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ hasta $(5.4 \pm 0.1) \times 10^{-2} \Omega.\text{cm}$. La muestra que tiene mayor factor de potencia es la sulfurada con temperatura de muestra de 300°C alcanzando un valor de $2.2 \times 10^{-4} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$.

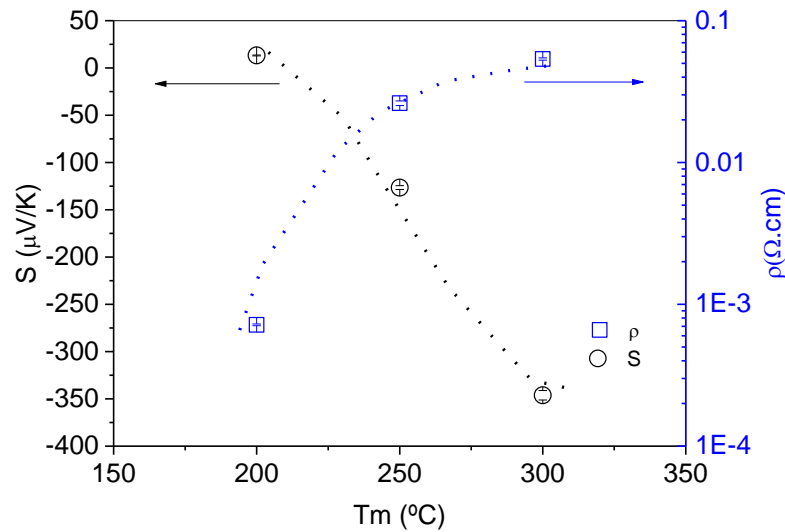


Fig. 3-7. Propiedades de transporte de láminas de Pd sulfuradas "in situ" con variación de temperatura de muestra y presión de azufre correspondiente a 175°C.

3.1.5 Caracterización óptica.

Una vez tratados los espectros de reflectancia y transmitancia óptica de las muestras, se obtiene el coeficiente de absorción en función de la energía del haz de luz (o la longitud de onda de la misma), tal como se ha realizado anteriormente. En la figura 3-8 se muestran las curvas de coeficiente de absorción de las películas de paladio sulfuradas a temperatura de 300°C y 250°C siendo muy similares. No se muestra en este caso el espectro del coeficiente de absorción óptica de la película que presenta comportamiento metálico.

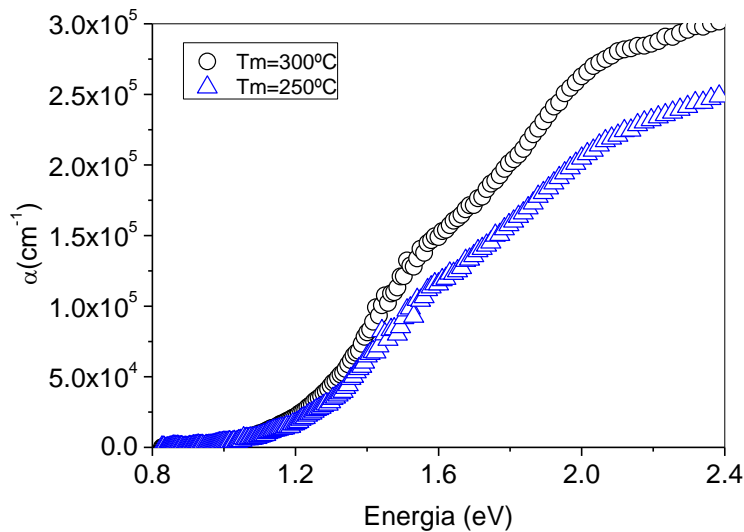


Fig. 3-8. Curva de absorción óptica de dos láminas de PdS sulfuradas a temperatura de muestra de 250°C y 300°C "in situ".

Se calcula la energía asociada a las transiciones directas permitidas en la muestra 2A y 3B que son las que presentan carácter semiconductor. En ambos casos tal como se vio en anteriormente se observan 2 transiciones energéticas.

Muestra	T _m (°C)	Eg ₁ (eV)	Eg ₂ (eV)
2A	300	1.38 ± 0.025	1.65 ± 0.025
3B	250	1.37 ± 0.025	1.64 ± 0.025

Tabla 3-3. Propiedades ópticas de láminas de Pd sulfuradas “in situ” con variación de temperatura de muestra y presión de azufre correspondiente a 175°C.

En la figura 3-9 se representan las curvas de Tauc ($(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$) de las diferentes láminas sulfuradas a partir de las cuales se obtienen los valores de Eg₁ y Eg₂. El valor Eg₁ es muy similar en ambas sulfuraciones y cercano a $\sim (1.40 \pm 0.025)$ eV. El valor Eg₂ también se observa similar en ambas sulfuraciones (1.65 ± 0.025) eV.

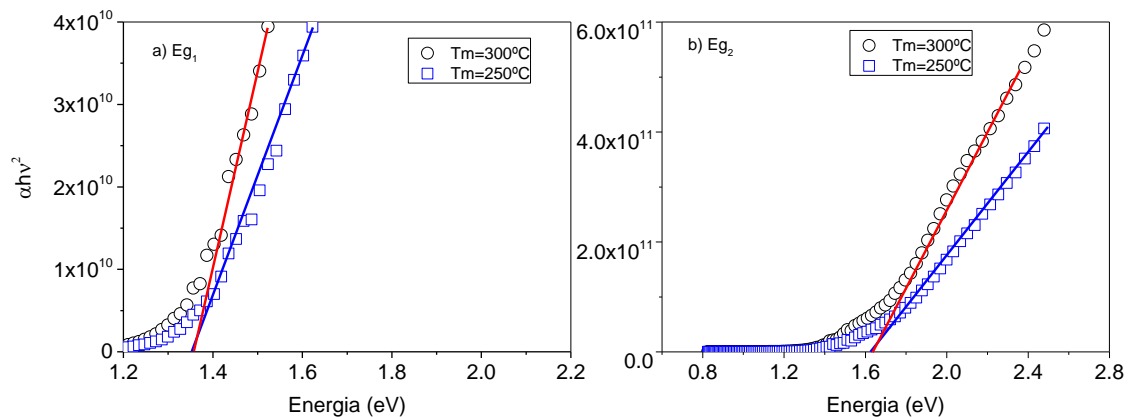


Fig. 3-9. Representación de Tauc de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ de láminas de Pd sulfuradas “in situ” con variación de temperatura de muestra y presión de azufre correspondiente a 175°C. a) Ajuste de Eg₁ y b) ajuste de Eg₂.

3.2 Influencia de la presión de azufre en las propiedades de la película sulfurada.

En este apartado se investiga la influencia de la presión de azufre (controlada por la temperatura de azufre) sobre las propiedades de transporte del material sintetizado a diferentes temperaturas de muestra siendo esta 250 °C. Al igual que en el apartado anterior, se toma un valor inicial de referencia del coeficiente Seebeck de las películas antes de comenzar el tratamiento, que permite sugerir la fase en la que se encuentra el material al inicio de la sulfuración. En la tabla 3-4 se muestran los coeficientes Seebeck medidos antes de la apertura de ampolla que contiene el azufre.

Muestra	T _s (°C)	S (μVK ⁻¹)
3B	175	-7 ± 0.5
5B	100	-3.3 ± 0.5
5A	RT	+13.8 ± 0.5

Tabla 3-4. Coeficiente Seebeck del material al inicio de sulfuración.

Observamos que, en este caso, al principio del proceso el coeficiente Seebeck presenta valores entre 14 y -7 μV/K. Esto sugiere como en los anteriores resultados que la película de paladio se ha modificado ligeramente confirmando la existencia de una ligera contaminación por azufre.

La sulfuración de las muestras se lleva a cabo durante 20 horas. Se observa en las figuras 3-10 y 3-11 las variaciones que sufren las propiedades de transporte de la película durante el proceso

de sulfuración. La muestra 3B sulfurada con presión de azufre correspondiente a 175°C, aumenta en valor absoluto su coeficiente Seebeck desde $(-7 \pm 0.2) \mu\text{VK}^{-1}$ hasta aproximadamente $\sim (-225 \pm 5) \mu\text{VK}^{-1}$ a 250°C de temperatura de horno y su resistencia aumenta desde 90 Ω hasta un valor cercano a $\sim 1800 \Omega$ confirmando la transformación del material de metal a semiconductor. En el caso de la muestra 5B con temperatura de azufre igual a 100°C, el coeficiente Seebeck aumenta su valor absoluto desde $(-3.3 \pm 0.2) \mu\text{VK}^{-1}$ hasta $\sim (-287 \pm 5) \mu\text{VK}^{-1}$ a 250°C de temperatura de horno y su resistencia aumenta desde 90 Ω hasta un valor cercano a $\sim 1370 \Omega$ siendo por lo tanto el material final semiconductor. El mismo comportamiento se observa en el caso de la muestra 5A sulfurada con temperatura de azufre cercana a temperatura ambiente (30°C) donde se observa un coeficiente Seebeck que aumenta su valor absoluto desde $(+13.8 \pm 0.5) \mu\text{VK}^{-1}$ hasta $(-210 \pm 5) \mu\text{VK}^{-1}$, cambiando de tipo de conductividad de tipo “p” a “n” y aumentando su resistencia a lo largo del proceso desde 200 Ω hasta un valor cercano a $\sim 940 \Omega$, indicando también su paso de metal a semiconductor.

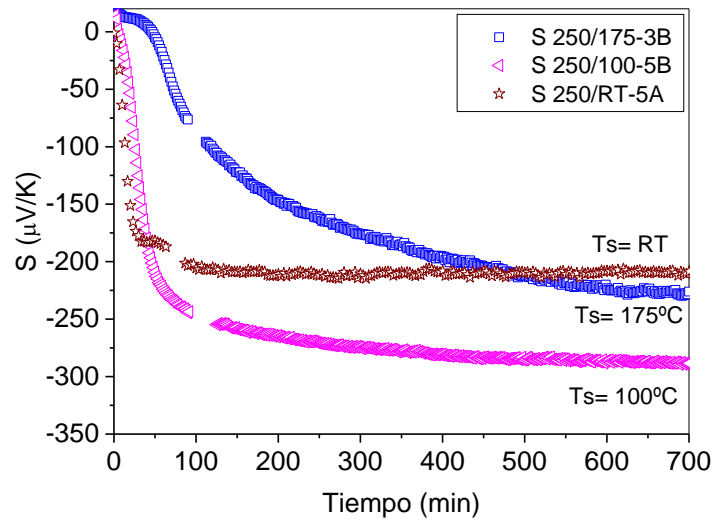


Fig. 3-10. Variación del Coeficiente Seebeck de la muestra en función del tiempo sulfuración para 250°C de temperatura de muestra con diferentes presiones de azufre.

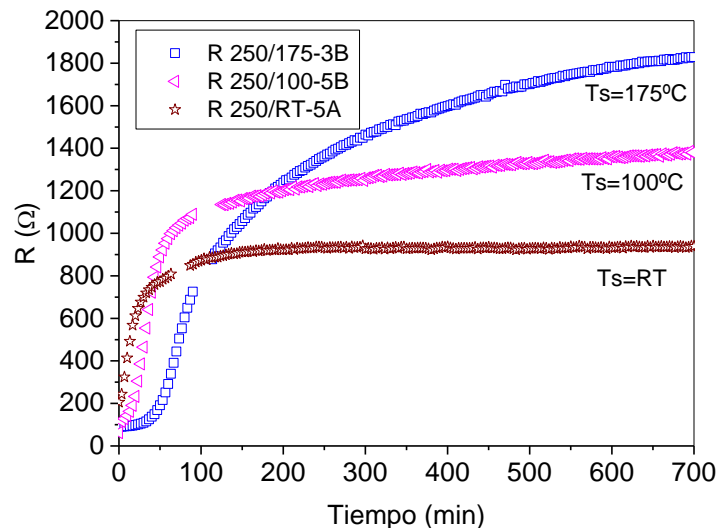


Fig. 3-11. Variación de la resistencia de la muestra en función del tiempo sulfuración para 250°C de temperatura de muestra con diferentes presiones de azufre.

3.2.1 Caracterización estructural

La caracterización estructural se ha realizado mediante difracción de rayos X (XRD), siendo el análisis realizado de tipo cualitativo mediante la identificación de las fases existentes en las muestras. En la figura 3-12 se muestran los difractogramas de las películas de paladio sulfuradas de espesor inicial nominal ~ 40 nm sobre sustrato de vidrio. El patrón de difracción de las muestras 5B y 5A sulfuradas con temperatura de azufre de 100°C y temperatura ambiente, corresponde a una única fase de PdS de estructura tetragonal $P 4_2/m$ (patrón JCPDS-ICDD 78-0206). Sin embargo la muestra con temperatura de azufre de 175°C muestra un patrón de difracción donde se observa la existencia de dos fases, una PdS y la otra Pd_{16}S_7 según los patrones de PdS (patrón JCPDS-ICDD 78-0206) y de Pd_{16}S_7 (patrón JCPDS-ICDD 30-0884)).

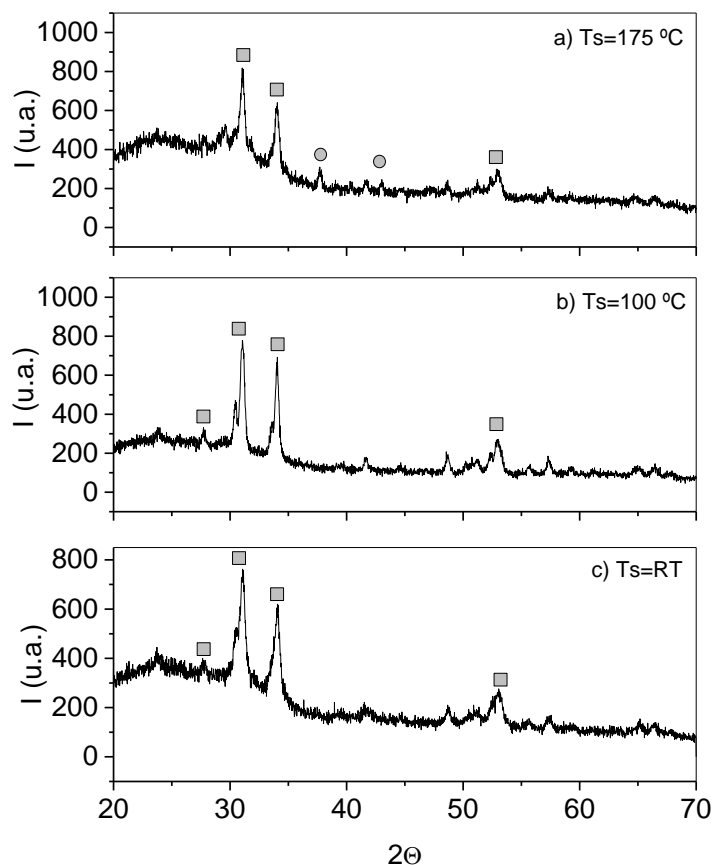


Fig. 3-12. Difractogramas de rayos X de películas delgadas de paladio de 40 nm de espesor, sulfuradas a 250°C , con presión de azufre correspondiente a a) 175°C , b) 100°C y c) RT (25°C). (■) PdS, (●) Pd_{16}S_7 .

3.2.2 Caracterización morfológica.

Al igual que en el apartado anterior se mide el espesor de las películas de paladio antes y después de la sulfuración y se observa el factor de crecimiento $d_{\text{PdS}}/d_{\text{Pd}}$. Se observa en la figura 3-13 que, el factor de crecimiento disminuye con la presión de azufre (temperatura de azufre) desde 2.8 a 30°C (RT) hasta ~ 2.2 a 100°C volviendo a incrementarse ligeramente hasta 2.5 con una temperatura de azufre de 175°C .

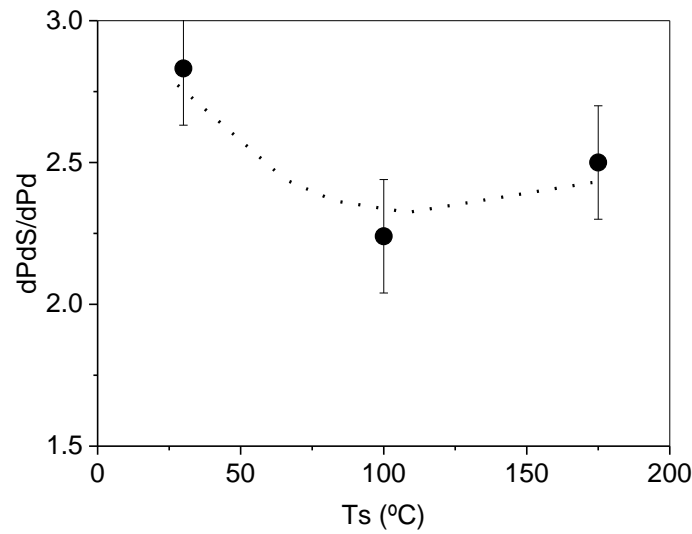


Fig. 3-13. Factor de crecimiento de láminas de Pd sulfuradas “in situ” con variación de presión de azufre y temperatura de muestra correspondiente a 250 °C.

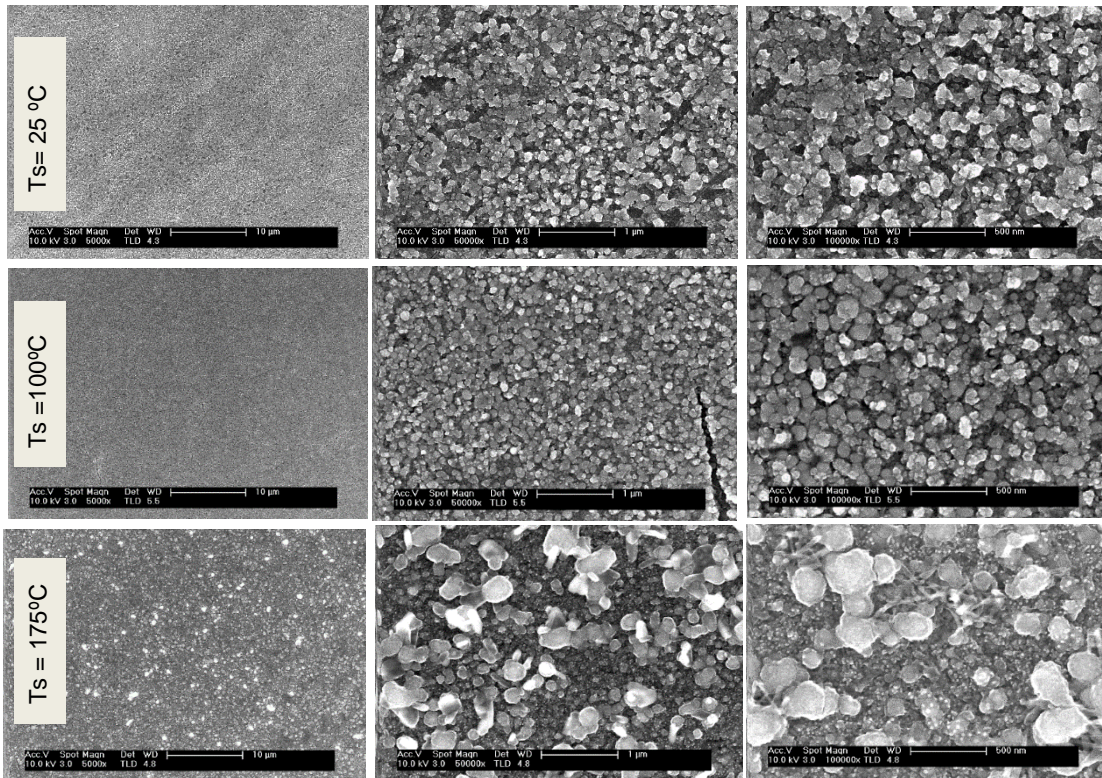


Fig. 3-14. Imágenes de FEG (escala 10 µm, 1 µm y 500 nm) de láminas de Pd sulfuradas “in situ” con variación de la presión de azufre y temperatura de la muestra correspondiente a 250 °C.

Se obtienen imágenes de FEG de la superficie de las láminas delgadas con ampliificaciones de X 5000, X 50000 y X 100000 tal como se observa en la figura 3-14. En ellas se observan diferencias importantes, siendo el tamaño de partículas mayor en el caso de temperatura de azufre de 175°C pero con forma menos definida. La muestra que se sulfuró con temperatura de azufre de 100°C muestra en las imágenes una dispersión uniforme de partículas muy homogénea.

3.2.3 Caracterización composicional.

En el análisis de láminas delgadas con la técnica EDX, (energía incidente de 10 keV), se determina la relación estequiométrica S/Pd de las diferentes películas de paladio sobre sustrato de vidrio, tal como se ha realizado en los apartados anteriores, y se obtiene una relación cercana a 1, sugiriendo la existencia de la fase PdS y confirmando los resultados obtenidos de XRD en el caso de las muestras 5B y 5A e indicando la existencia de una fase predominante de PdS frente la otra fase identificada por XRD, Pd₁₆S₇, en la muestra 3B. Se observa en la figura 3-15 que hay un ligero crecimiento de la relación S/Pd con la temperatura de azufre desde (0.92 ± 0.05) a 30°C (RT) hasta (1.09 ± 0.05) a 175°C.

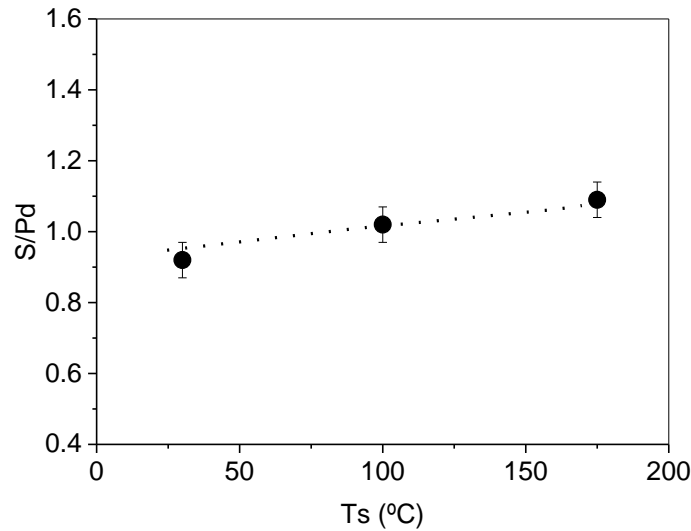


Fig. 3-15. Relación S/Pd en láminas de Pd sulfuradas “in situ” con variación de presión de azufre y temperatura de muestra correspondiente a 250 °C.

3.2.4 Caracterización de las propiedades de transporte.

Las propiedades de transporte de las películas medidas a temperatura ambiente y al aire se muestran en la tabla 3-5 y en la figura 3-16. Se observan unos valores finales de coeficiente Seebeck y de resistividad que sugieren que todas las muestras son semiconductoras.

Muestra	T _s (°C)	S (μVK ⁻¹)	ρ (Ω.cm)	α (Wm ⁻¹ K ⁻²)
3B	175	-127 ± 2	(2.6 ± 0.1) × 10 ⁻²	6.1 × 10 ⁻⁵
5B	100	-188 ± 2	(4.7 ± 0.1) × 10 ⁻²	7.4 × 10 ⁻⁵
5A	30 (RT)	-249 ± 5	(2.7 ± 0.1) × 10 ^{-2 3}	2.3 × 10 ⁻⁴

Tabla 3-5. Propiedades de transporte finales medidas al Aire a temperatura ambiente.

En la figura 3-16 se observa como en valor absoluto el coeficiente Seebeck disminuye desde (-249 ± 5) μVK⁻¹ con temperatura de azufre a 30°C hasta (-127 ± 2) μVK⁻¹ con temperatura de azufre a 175°C, manteniéndose cuasi constante la resistividad entre estas mismas temperaturas. La muestra que tiene mayor factor de potencia es la sulfurada con temperatura de azufre de 30°C (RT) alcanzando un valor de 2.3 × 10⁻⁴ Wm⁻¹K⁻².

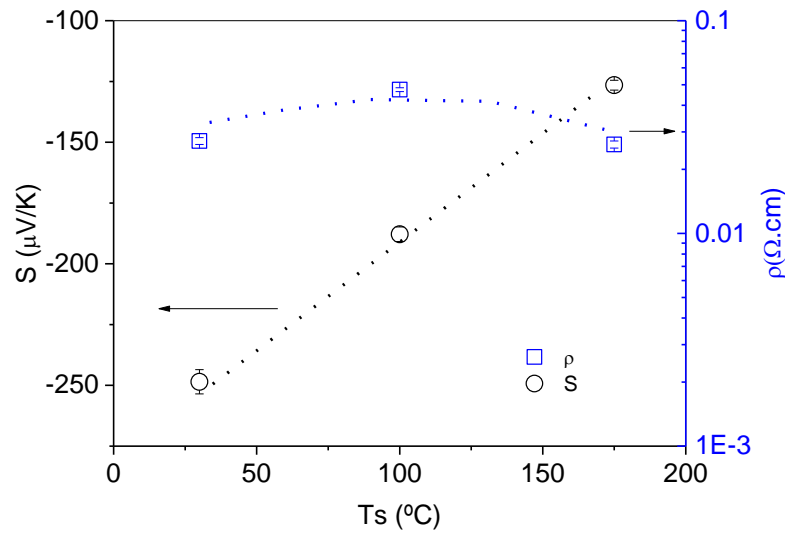


Fig. 3-16. Propiedades de transporte de láminas de Pd sulfuradas "in situ" con variación de presión de azufre y temperatura de muestra correspondiente a 250 °C.

3.2.5 Caracterización óptica.

A partir de las medidas de reflectancia y transmitancia óptica de las láminas, se obtienen los coeficientes de absorción en función de la energía del haz incidente (o la longitud de onda). En la figura 3-17 se muestran las curvas de coeficiente de absorción de las películas de paladio sulfuradas a temperatura de muestra de 250°C con temperaturas de azufre de 175°C, 100°C y 30°C (RT) siendo muy similares.

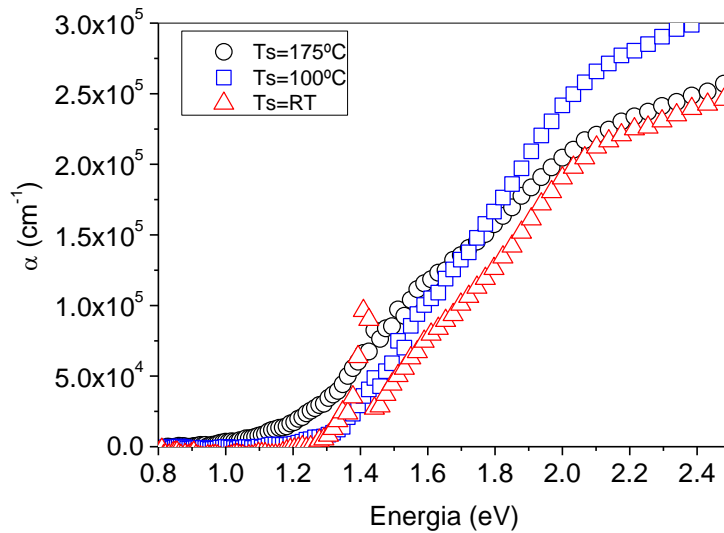


Fig. 3-17. Curva de absorción óptica de las láminas de PdS sulfuradas a temperatura de muestra de 250°C con temperaturas de azufre de 175°C, 100°C y 30°C (RT) "in situ".

A partir de los coeficientes de absorción se realizan las curvas de Tauc para determinar las transiciones energéticas en las muestras 3B, 5A y 5B. En todos los casos se han obtenido 2 transiciones energéticas directas permitidas.

Muestra	T _s (°C)	Eg ₁ (eV)	Eg ₂ (eV)
3B	175	1.41 ± 0.025	1.69 ± 0.025
5B	100	1.44 ± 0.025	1.66 ± 0.025
5A	30	1.46 ± 0.025	1.72 ± 0.025

Tabla 3-6. Energías de transición directa permitida de láminas de Pd sulfuradas “in situ” con variación de presión de azufre y temperatura de muestra correspondiente a 250 °C.

En la figura 3-18 se representan los valores de $(\alpha h\nu)^2$ frente a la energía de los fotones (curvas de Tauc) calculados a partir de los coeficientes de absorción de las diferentes laminas. A partir del ajuste lineal de los datos se obtienen los valores las energías de transición Eg₁ y Eg₂ que pueden verse en la tabla 3-6. Ambos valores Eg₁ y Eg₂ aumentan ligeramente para presiones de azufre correspondientes a temperatura de 175°C hasta temperatura de azufre de 30°C (RT)

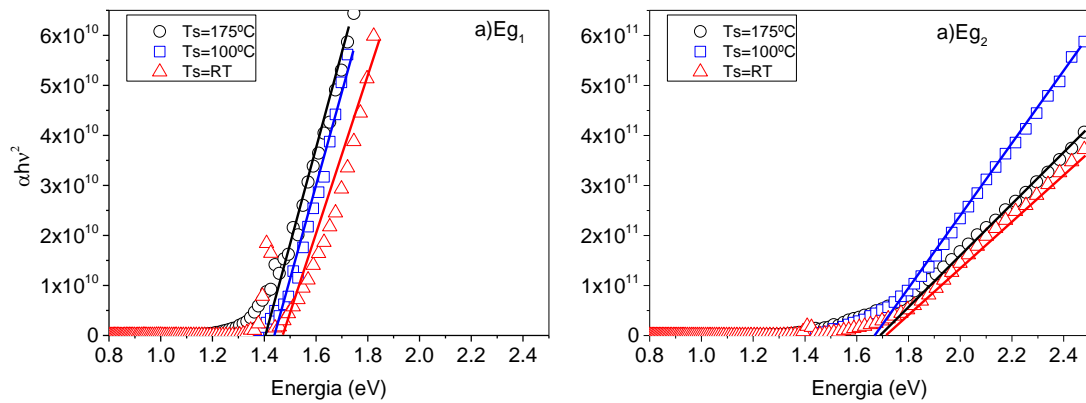


Fig. 3-18. Representación de Tauc de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ de láminas de Pd sulfuradas “in situ” con variación de temperatura de muestra y presión de azufre correspondiente a 175°C.

3.3 Discusión.

3.3.1 Propiedades de transporte.

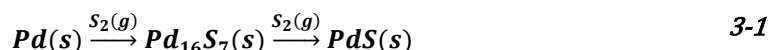
Se ha obtenido un factor de potencia similar en las dos muestras en las que se ha obtenido únicamente PdS, una de ellas sintetizada con temperatura de azufre de 175°C y otra con 30°C. El valor obtenido ha sido de $\alpha \sim 2.2 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$. Sin embargo los coeficientes Seebeck de estas películas son diferentes siendo superior el medido en la lámina sulfurada con presión de azufre correspondiente a temperatura de 175°C e igual a $S \sim -346 \mu\text{VK}^{-1}$. Este valor es superior al obtenido en la bibliografía existente y desarrollada en la tabla 1-1 del presente documento.

Las propiedades de las películas sulfuradas “in situ” en comparación con las sulfuradas directamente apenas muestran diferencias en lo que concierne a la fase PdS. Por ejemplo, las energías de transiciones directas permitidas obtenidas en las láminas de Pd sulfuradas en el sistema “in situ” son en todos los casos en los que se ha obtenido PdS similares e iguales a $E_{g1} \sim 1.4 \text{ eV}$ y $E_{g2} \sim 1.7 \text{ eV}$. Estos valores son ligeramente inferiores a las energías medidas en láminas sulfuradas directamente en horno que se han presentado en este documento en la figura 2-18. Los valores medidos son además similares a los obtenidos en la bibliografía cuando el cálculo de dichas energías se ha realizado con el coeficiente de absorción

Sin embargo, si se comparan los valores obtenidos de las propiedades de transporte en las láminas sulfuradas en el sistema “in situ” (tabla 3-2 y tabla 3-5) con los obtenidos en las películas sulfuradas directamente y que se han mostrado en las figuras 2-11 y 2-12, se observa que los coeficientes Seebeck son superiores. Este comportamiento podría venir dado por la menor presión de vapor de azufre en el primer sistema, y se confirma por las pruebas realizadas a temperatura de muestra de 250°C y con presiones de azufre correspondientes a 100°C y RT, donde la película preparada con esta última temperatura de azufre muestra un coeficiente Seebeck superior al observado a 100°C. No obstante es necesario realizar más experimentos para saber las causas de este comportamiento.

3.3.2 Proceso de formación.

Los resultados que se han expuesto en los puntos anteriores 3.1 y 3.2, muestran la formación de Pd_{16}S_7 y el PdS tal como se ha confirmado anteriormente ⁹, siendo el Pd_{16}S_7 un compuesto intermedio en la formación de PdS.



No obstante como se ha comentado en el inicio de dichos puntos 3.1 y 3.2, se observa a distintas temperaturas de muestra (200°C, 250°C, 300°C) y con diferentes temperaturas del azufre (30°C, 100°C, 175°C), valores de coeficiente Seebeck iniciales ligeramente diferentes de los esperados en paladio para esas temperaturas, que se muestra en la figura 3-19 ²⁵.

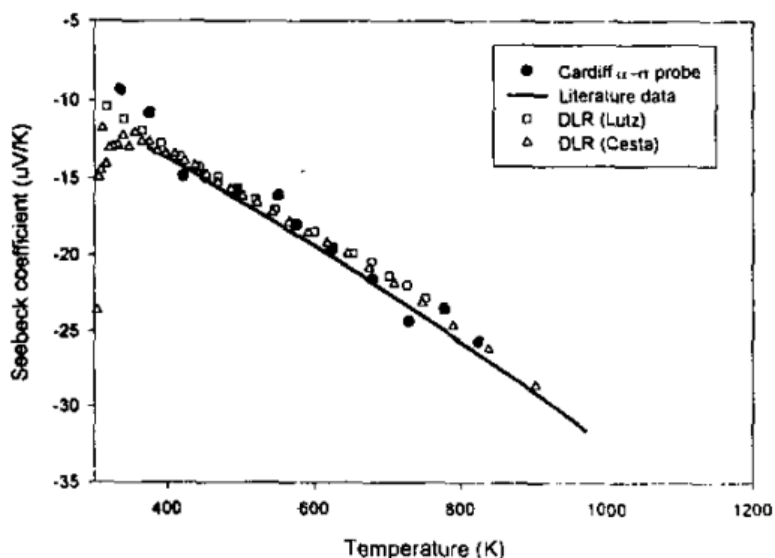
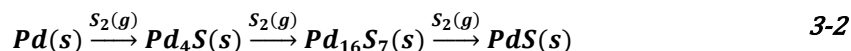


Fig. 3-19. Coeficiente Seebeck del paladio en función de la temperatura ²⁵.

Por lo tanto se estudia cual es el punto de inicio de las sulfuraciones, al elevarse la temperatura en el sistema hasta la temperatura de sulfuración ya que puede existir contaminación de azufre en el sistema experimental. Para ello se realiza una preparación de muestra en las mismas condiciones que las expresadas en el punto 3.1 y punto 3.2, pero parando el proceso de sulfuración antes de abrir la ampolla de azufre. Una vez realizada esta parada se enfría el sistema y se extrae la muestra caracterizándola estructuralmente mediante difracción de rayos X. Se observa una única fase que corresponde al Pd₄S tetragonal del grupo espacial P-421c (patrón JCPDS-ICDD 73-1387) tal como se observa en la figura 3-20.

Esto confirma la existencia de Pd₄S como precursor de la fase intermedia propuesta Pd₁₆S₇. La existencia de esta fase se ha predicho termodinámicamente en un anterior trabajo ⁹ a pesar de no haber sido anteriormente detectada el proceso de sulfuración seguiría el camino de reacción mostrado en la siguiente ecuación.



Se han medido las propiedades de transporte de este compuesto y se ha obtenido un coeficiente Seebeck de $-0.7 \pm 0.5 \mu V/K$ y una resistividad de $(5.7 \pm 0.1) \times 10^{-5} \Omega cm$, es decir su comportamiento es metálico. El valor de resistividad está de acuerdo con los obtenidos por Radha et al. ¹¹ y Bhatt et al. ⁸ tal como muestra la tabla 1-1, aunque el valor del coeficiente Seebeck discrepa ligeramente con el medido por Bhatt et al. de $-6 \mu V K^{-1}$

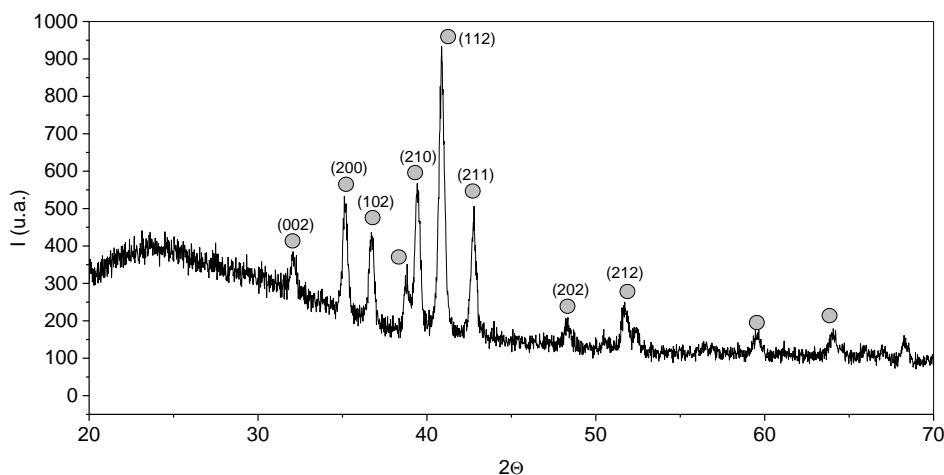


Fig. 3-20. Difractograma de rayos X de una película de paladio obtenida por templado antes de reaccionar con el azufre. Pd₄S patrón (JCPDS-ICDD 73-1387).

Según ²⁶, la formación del PdS puede ocurrir por 3 vías diferentes. Una de estas vías se produce directamente a través de la formación de Pd₁₆S₇ sin existir un paso previo. Otra de las propuestas sugiere la posibilidad de formación simultánea de Pd₄S y Pd₁₆S₇, mientras que la última propone la formación previa de Pd₄S. Con los datos presentados anteriormente la formación transcurre a través de esta última vía i.e. formación previa de Pd₄S.

Con las pruebas realizadas es difícil determinar cuál es el momento de formación del Pd₄S. Está claro que la fuente de azufre proviene de la contaminación leve del Macor® que sigue estando presente incluso después de procesos intensos de limpieza. Sin embargo, se puede aportar cierta información al observar que a temperatura de la muestra de 120° C y temperaturas de azufre menores de 90°C, en todas las sulfuraciones se produce un aumento de la resistencia. El aumento viene precedido de una leve disminución asociada a la limpieza de la superficie de la presencia de hidróxidos (ejemplo observado en figura 3-21). Es por tanto posible sugerir que la formación del Pd₄S se produce a presiones de azufre muy bajas y temperaturas de muestra menores de 120°C para láminas delgadas de 40 nm de espesor.

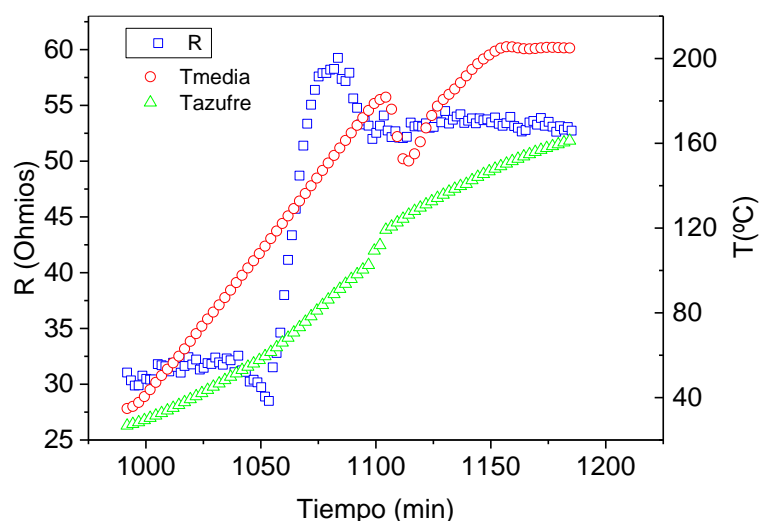


Fig. 3-21. Variación de la resistencia de una película de Pd en el calentamiento previo hasta alcanzar la temperatura de muestra de 200°C y la temperatura de azufre de 175°C.

3.3.3 Influencia de presión de azufre y temperatura en el proceso de sulfuración.

Para analizar el proceso de sulfuración, se debe considerar que se produce por una reacción sólido gas, la cual está controlada por dos parámetros: temperatura de muestra (T_m) y temperatura del azufre (T_s).

La temperatura del azufre controla la presión de vapor del mismo, que define la cantidad de vapor de azufre que coexiste en equilibrio con el azufre en estado sólido o estado líquido que se encuentran en el interior de un volumen determinado. El valor de la presión de vapor se puede obtener de la figura I-2 del apéndice I. El azufre en fase gas está compuesto por varias especies como son S_2 , S_3 , S_4 , S_5 , S_6 , S_7 y S_8 , siendo esta última predominante cuando el vapor se encuentra sometido a baja temperatura alcanzando valores de fracción molar superiores a 0.9 en temperaturas de 100°C, tal como se observa en la figura I-3 del apéndice I. Esta especie S_8 es la más estable de todas ellas, siendo más reactiva la especie S_2 , cuya fracción molar aumenta con la temperatura, hasta que se hace predominante a partir de los 900 °C. Una vez se conoce la presión de vapor existente que será función de la temperatura del azufre, se puede determinar las presiones parciales de S_2 controladas por la temperatura de la muestra tal como se observa en la figura I-5 del Apéndice I. Para obtener el valor de la presión parcial de S_2 a las distintas temperaturas de la muestra se utiliza las ecuaciones de I-1 a I-4 del Apéndice I, dando lugar a la figura 3-22.

Por otro lado, hay que tener en cuenta que la temperatura de la muestra también es clave en los procesos que suceden una vez el azufre haya reaccionado con la películas tales como difusión de azufre, cristalización etc., esperando una disminución de los tiempos de formación al aumentar esta temperatura.

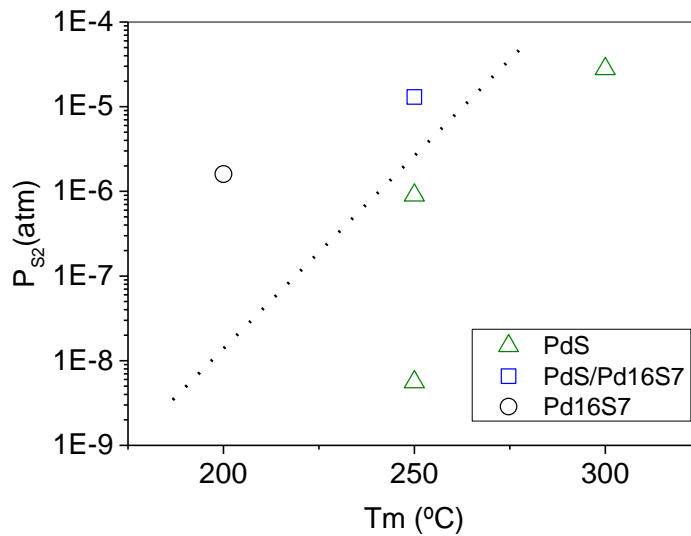


Fig. 3-22. Influencia de la temperatura de la muestra en la presión de S₂.

La figura 3-22 muestra que presiones elevadas de S₂ no siempre llevan a la formación de PdS en los tiempos de sulfuración utilizados, en contra de lo esperado. Esto sugiere la existencia de otra variable que determina la cinética del proceso de sulfuración y que influye predominantemente a bajas temperaturas.

Para definir la variable es necesario tener en cuenta que en el vapor de azufre además de S₂ se encuentran especies de mayor tamaño S_n con n>2 (Apéndice I). Es razonable pensar que estas especies, menos reactivas (fundamentalmente S₈ de mayor tamaño y mayor concentración en el vapor de azufre), dificultan la reacción de las moléculas de S₂ con la superficie del paladio. Así según la figura I-3 del Apéndice I se puede encontrar la relación S_n/S₂. Aunque al aumentar la temperatura de azufre aumentan las concentraciones de ambas especies, la relación S_n/S₂ también aumenta dificultando la formación de PdS. La figura 3-23 muestra como la relación S_n/S₂ aumenta un orden de magnitud al aumentar la temperatura del azufre hasta 175 °C, corroborando lo expuesto en la figura 3-22 en la cual la formación de PdS es más probable a temperaturas de azufre menores.

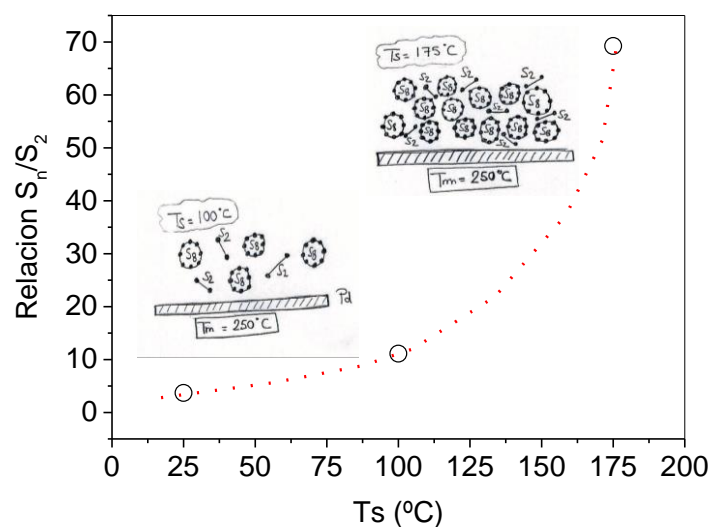


Fig. 3-23. Influencia de la temperatura de azufre en la relación de S_n/S₂ a temperatura de muestra de 250 °C. Se insertan dos esquemas que muestran el proceso de sulfuración con diferentes relaciones.

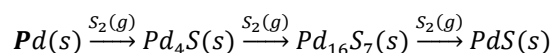
La importancia de la relación S_n/S_2 en los procesos de sulfuración abre nuevos caminos para un control preciso de la síntesis de sulfuros, permitiendo procesos de sulfuración con el azufre a temperatura ambiente que permiten simplificar las técnicas de síntesis de sulfuros (menor corrosión, menor consumo de energía, etc.)

4 CONCLUSIONES.

Se ha investigado el sistema Pd-S mediante la preparación y caracterización de películas delgadas de paladio a diferentes temperaturas y con diferentes sustratos. En todos los casos, se obtiene una única fase (PdS) con los valores del coeficiente Seebeck y de resistividad que dependen fundamentalmente del sustrato utilizado. El efecto del sustrato en las propiedades termoeléctricas es atribuido a la difusión de sodio en la película que lleva a un aumento de la resistividad y del coeficiente Seebeck en películas depositadas sobre vidrio a $T > 350^{\circ}\text{C}$.

Se ha comprobado la versatilidad del sistema experimental construido en la presente Tesis mediante la investigación de la influencia de la presión de azufre y de la temperatura en el mecanismo de formación del PdS.

Con el uso del sistema anterior se ha llegado a proponer un mecanismo de formación del PdS a través de una fase inicial Pd₄S tal como muestra la reacción inferior. Se ha detectado experimentalmente la fase Pd₄S como fase intermedia.



Se ha observado que bajas presiones de azufre llevan a una formación más rápida del PdS lo que se interpreta por la existencia de una nueva variable que determina la cinética del proceso de sulfuración i.e. la relación S_n/S_2

Se han obtenido valores del coeficiente Seebeck mayores cuando la presión de azufre en el proceso de sulfuración es baja. Este hallazgo es significativo a la hora de establecer procesos de formación a escala comercial.

5 REFERENCIAS

1. Pascual, A., Ares, J. R., Ferrer, I. J. & Sanchez, C. R. *Thermoelectric figure of merit of M-sulphides (M=Fe, Co, Ni, Pd) thin films*. (Ieee, 2003).
2. Ferrer, I. J., Diaz-Chao, P., Pascual, A. & Sanchez, C. An investigation on palladium sulphide (PdS) thin films as a photovoltaic material. *Thin Solid Films* **515**, 5783–5786 (2007).
3. Weibke, F. & Laar, J. Lower sulfide of palladium - The situation diagram of the system Pd-PdS. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **224**, 49–61 (1935).
4. Taylor, J. R. Phase relationships and thermodynamic properties of the Pd-S system. *MTB* **16**, 143–148 (1985).
5. Hu, R., Gao, M. C., Dogan, O. N., King, P. & Widom, M. Thermodynamic modeling of the Pd-S system supported by first-principles calculations. *Calphad-Comput. Coupling Ph. Diagrams Thermochem.* **34**, 324–331 (2010).
6. Tagirov, V., Kazenas, E., Zviadadze, G. & Pavlyuchenko, N. Thermodynamics of Dissociation of Palladium Sulfides. *Russ. Metall.* 33–36 (1981).
7. Hulliger, F. Electrical Properties of Some Nickel-Group Chalcogenides. *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 639–& (1965).
8. Bhatt, R. *et al.* Growth of Pd₄S, PdS and PdS₂ films by controlled sulfurization of sputtered Pd on native oxide of Si. *Thin Solid Films* **539**, 41–46 (2013).
9. Diaz-Chao, P., Ferrer, I. J., Ares, J. R. & Sanchez, C. Cubic Pd₁₆S₇ as a Precursor Phase in the Formation of Tetragonal PdS by Sulfuration of Pd Thin Films. *J. Phys. Chem. C* **113**, 5329–5335 (2009).
10. Fischmeister, H. Electrical Conductivity of Some Palladium Sulfides and of Silver Palladium Sulfide. *Acta Chem. Scand.* **13**, 852–853 (1959).
11. Radha, B. & Kulkarni, G. U. Patterned Synthesis of Pd₄S: Chemically Robust Electrodes and Conducting Etch Masks. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 879–884 (2010).
12. Gustems, J. Proyecto Fin de Master: Propiedades y caracterización de los sulfuros metálicos para su utilización como electrodos en la producción de hidrógeno por vía fotoelectroquímica. (2012).
13. Gaskell, T. F. The structure of Braggite and Palladium Sulphide. *Z. Kristall.* **96**, 203–213 (1937).
14. Folmer, J. C. W., Turner, J. A. & Parkinson, B. A. Photoelectrochemical characterization of several semiconducting compounds of palladium with sulfur and/or phosphorus. *Journal of Solid State Chemistry* **68**, 28–37 (1987).
15. Savinov, E. N., Gruzdkov, Y. A. & Parmon, V. N. Suspensions of semiconductors with microheterojunctions—A new type of highly efficient photocatalyst for dihydrogen production from solution of hydrogen sulfide and sulfide ions. *International Journal of Hydrogen Energy* **14**, 1–9 (1989).
16. Malik, M. A., O'Brien, P. & Revaprasadu, N. Synthesis of TOPO-capped PtS and PdS nanoparticles from [Pt(S₂CNMe(Hex))₂] and [Pd(S₂CNMe(Hex))₂]. *J. Mater. Chem.* **12**, 92–97 (2002).
17. Bhatt, R. *et al.* Formation of PdS And PdS₂ Phases By Sulfurization of Sputtered Pd Thin Films. *Indian Vacuum Society Symposium on Thin Films: Science & Technology* **1451**, 221–223 (2012).
18. Ehsan, M. A. *et al.* Vysotskite structured photoactive palladium sulphide thin films from dithiocarbamate derivatives. *New J. Chem.* **38**, 4083–4091 (2014).
19. Barawi, M. Sulfuros metálicos para la conversión de la energía: Síntesis, caracterización y uso en celdas electroquímicas para la generación de hidrógeno. (Universidad Autónoma de Madrid, 2015).
20. Scherrer, P. Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **26**, 98–100 (1918).

21. Brese, N. E., Squattrito, P. J. & Ibers, J. A. Reinvestigation of the structure of PdS. (1985). at <http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:17043173>
22. Tauc, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin* **3**, 37–46 (1968).
23. Kendelewicz, T., Liu, P., Brown Jr., G. E. & Nelson, E. J. Interaction of sodium overlayers with the PbS(100) (galena) surface: evidence for a Na \leftrightarrow Pb exchange reaction. *Surface Science* **411**, 10–22 (1998).
24. Peza-Tapia, J. M. *et al.* Electrical and optical characterization of Na: CuInS₂ thin films grown by spray pyrolysis. *Thin Solid Films* **490**, 142–145 (2005).
25. Bertini, L. *et al.* *Standardisation in thermoelectric transport properties measurements - The Cardiff NEDO laboratories and DLR cologne program.* (Ieee, 2003).
26. Diaz-Chao, P. Sulfuros de metales de transición en película delgada para aplicaciones termoeléctricas y fotovoltaicas formación y dopaje. (2009).
27. Mills, K. C. *Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides.* (Butterworth-Heinemann, 1974).
28. Pascual, A. La formación de películas delgadas de sulfuros metálicos investigada mediante medidas in situ de sus propiedades de transporte. (2005).

**Capítulo 5: Trisulfuro de titanio (TiS₃).
Síntesis, caracterización y propiedades
termoeléctricas. Estabilidad y proceso de
formación.**

ÍNDICE

1	TRISULFUROS METÁLICOS: EL CASO DEL TRISULFURO DE TITANIO.....	1
2	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE TRISULFURO DE TITANIO.	6
2.1	Preparación y sulfuración de las películas delgadas de titanio.	6
2.2	Caracterización de las películas delgadas de titanio.	6
2.3	Películas sulfuradas de titanio. Caracterización estructural.	7
2.4	Caracterización morfológica.	9
2.5	Caracterización composicional.	12
2.6	Caracterización de las propiedades transporte.	13
2.7	Caracterización de las propiedades ópticas.	13
3	INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE DEL TRISULFURO DE TITANIO.	16
4	ESTABILIDAD TÉRMICA DEL TRISULFURO DE TITANIO.	21
4.1	Caracterización del proceso de descomposición.	21
4.2	Mecanismo de descomposición	26
5	MECANISMO DE FORMACIÓN DEL TRISULFURO DE TITANIO. INFLUENCIA DEL TIEMPO Y LA TEMPERATURA DE SULFURACIÓN. ASPECTOS TERMODINÁMICOS.	30
5.1	Mecanismo de formación.	30
5.1.1	Etapas de iniciación.	33
5.1.2	Etapas de sulfuración.	35
5.2	Termodinámica del proceso de formación	42
6	CONCLUSIONES	45
7	REFERENCIAS.....	46

1 TRISULFUROS METÁLICOS: EL CASO DEL TRISULFURO DE TITANIO.

En la búsqueda de materiales que sean abundantes, no tóxicos y de bajo coste, se debe también tener en cuenta la importancia de las morfologías y nanoestructuras que favorezcan la realización de diferentes tipos de dispositivos termoeléctricos así como la optimización de sus propiedades. Usualmente la nanoestructuración de compuestos para generación termoeléctrica se ha basado en la síntesis de materiales mediante los procesos de molienda y SPS (Spark Plasma Sintering), hasta alcanzar tamaños de grano y cristalito que permitan observar cambios en las propiedades de transporte de dicho material. Sin embargo, es menos común la síntesis de compuestos que tengan una estructura y morfología nanométrica como pueden ser las láminas delgadas o ciertas morfologías de escala nanométrica. En particular, en los últimos años ha surgido un creciente interés por compuestos que presentan una morfología bidimensional (i.e. una de las tres dimensiones espaciales está en la escala nanométrica), como pueden ser los compuestos formados por capas ("layer compounds") o compuestos bidimensionales ¹. Actualmente este tipo de materiales son muy estudiados para diversas aplicaciones, siendo uno de los más importantes el conocido grafeno. No obstante, dentro del conjunto de compuestos afines a esta Tesis, i.e. grupo de los calcogenuros, hay una familia que se integra en esta línea de compuestos bidimensionales: los tricalcogenuros.

Esta familia se comenzó a investigar en los años 60, donde se caracterizó y sintetizó de una manera más o menos detallada diferentes calcogenuros de metales de transición (policalcogenuros) formados por elementos del subgrupo IV (Ti, Zr, Hf) subgrupo V (V, Nb, Ta) y subgrupo VI (Mo, W) con TX_4 , T_2X_5 y TX_3 con $X=S$, Se o Te y $T = Metal$. Dentro de ellos se encuentra la familia de los tricalcogenuros (TX_3), compuesta por: TiS_3 , ZrS_3 , $ZrSe_3$, $ZrTe_3$, $HfSe_3$, $ThTe_3$, NbS_3 , $NbSe_3$, $NbTe_3$, TaS_3 , $TaSe_3$, $TaTe_3$ y también MoS_3 , WS_3 y WSe_3 ².

Existen múltiples aplicaciones que muestran la versatilidad de la familia de los tricalcogenuros de metales del subgrupo IV, V y VI. Desde su uso en cátodos de baterías de litio no acuosas ³ hasta precursores de otros materiales 2D como son los disulfuros o trióxidos de los metales de esos grupos ⁴. También se han investigado como superconductores de alta temperatura de transición ⁵ y como electrodos de celdas fotoelectroquímicas ⁶. Pero es a partir del año 2009 cuando surge un interés creciente para la construcción de dispositivos eléctricos y optoelectrónicos ⁷. Dentro de este tipo de aplicaciones se han realizado trabajos de aislamiento de nanocintas de TiS_3 para la fabricación de transistores de efecto campo (NR-FET) ⁸. En el último año el interés se ha extendido también al campo de la termoelectricidad ⁹, intentando aprovechar el efecto de la escala nanométrica en la optimización de las propiedades termoeléctricas tal como se describió en el Capítulo 1 de la Tesis.

Concretamente, nuestro interés se centra en los tricalcogenuros del subgrupo IV (MX_3 , siendo $M= Ti, Zr, Hf$ y $X= S, Se, Te$). Estos presentan dos tipos de estructuras monoclinicas muy similares: Tipo A (TiS_3) y tipo B ($ZrSe_3$), siendo los compuestos ZrS_3 , $ZrSe_3$, HfS_3 , del tipo A y los compuestos TiS_3 , $ZrTe_3$, del tipo B, y $HfSe_3$ mostró ambos comportamientos (con una frecuencia del 75% el tipo B y el 15% del tipo A). Ambas estructuras cristalinas pertenecen ambas al grupo espacial $P2_1/m$, ¹⁰ formando estructuras en las cuales se dispone el átomo del metal en el centro de un prisma trigonal (equilátero en el caso de tipo B y no equilátero en el caso A) con átomos de calcogenuro en los vértices. Estos prismas se colocan de forma sucesiva formando cadenas a lo largo del eje b ^{5,11} y las cadenas se unen por enlaces de Van der Waals. Esta combinación de propiedades estructurales y químicas conduce a la particular morfología que exhiben estos compuestos. Por ejemplo, el TiS_3 muestra una morfología de nanocintas mientras que el $NbSe_3$ muestra un aspecto similar a fibras interconectadas ³.

Sin embargo, a pesar de las similitudes que muestran este tipo de materiales tanto en el grupo espacial cristalográfico como en la morfología, existen diferencias importantes en las propiedades de transporte de cada uno de ellos. Por ejemplo compuestos como el TiS_3 y el $NbSe_3$ son semiconductores, sin embargo, el TaS_3 muestra un comportamiento metálico ⁵. Esto determina de forma significativa su uso en el ámbito de estudio de la termoelectricidad, como posibles compuestos termoeléctricos, ya que no todos los tricalcogenuros pueden ser utilizados para este fin.

Por lo tanto, y como se comentó en el Capítulo 1, al centrarse la presente Tesis en los compuestos sintetizados con azufre, se ha elegido la familia del subgrupo IV (MX_3 , siendo $M= Ti, Zr, Hf$) como comienzo de la investigación de la familia de los trisulfuros y en particular el TiS_3 al ser un sulfuro de muy baja toxicidad, de coste razonable y formado por elementos que muestran

cierta abundancia en la corteza terrestre. Además es el único de estos trisulfuros que presenta un carácter semiconductor (ZrS₃ y HfS₃ tienen resistividades muy altas y gap ópticos elevados), por lo que resulta más interesante desde un punto de vista aplicado. Por último, desde un punto de vista fundamental permite establecer un marco de referencia para el estudio de otros tricalcogenuros del mismo grupo.

Respecto a la cristalografía, el TiS₃ presenta una estructura monoclinica ($P2_1/m$) con valores de parámetro de red $a = 5.02 \pm 0.05 \text{ \AA}$, $b \sim 3.45 \pm 0.05 \text{ \AA}$, $c \sim 8.85 \pm 0.05 \text{ \AA}$ y $\beta = 97.80 \pm 0.05^\circ$,^{2, 6, 9, 10}. El ion titanio está situado en el centro de prismas trigonales distorsionados que forman cadenas en la dirección b . En los vértices del prisma se encuentran los átomos de azufre. Hay dos tipos de átomos de azufre. Mientras 4 vértices están ocupados por pares S_2^{2-} , los restantes dos son iones S^{2-} i.e. $Ti^{4+}(S_2)^{2-}S^{2-}$. Los 4 primeros son los responsables de la débil interacción de Van der Waals que es origen del carácter bidimensional del material (dirección cristalográfica c) i.e. el apilamiento de capas en la dirección c en la que se puede exfoliar el TiS₃⁶. Los dos restantes son los responsables del crecimiento en la dirección cristalográfica a . Un esquema de la estructura cristalina se muestra en la figura 1-1 y un análisis más detallado se muestra en la figura 1-2 con el análisis TEM de una nanocinta y un esquema de la su red cristalográfica¹².

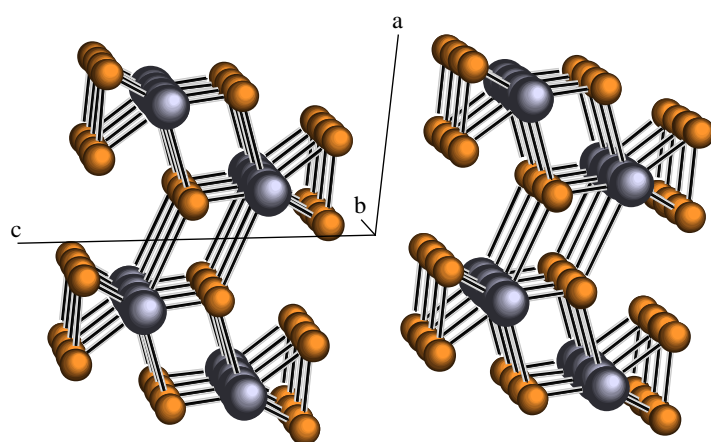


Fig. 1-1. Estructura del trisulfuro de titanio. Los átomos de Ti y S son representados por esferas grises y naranjas, respectivamente.

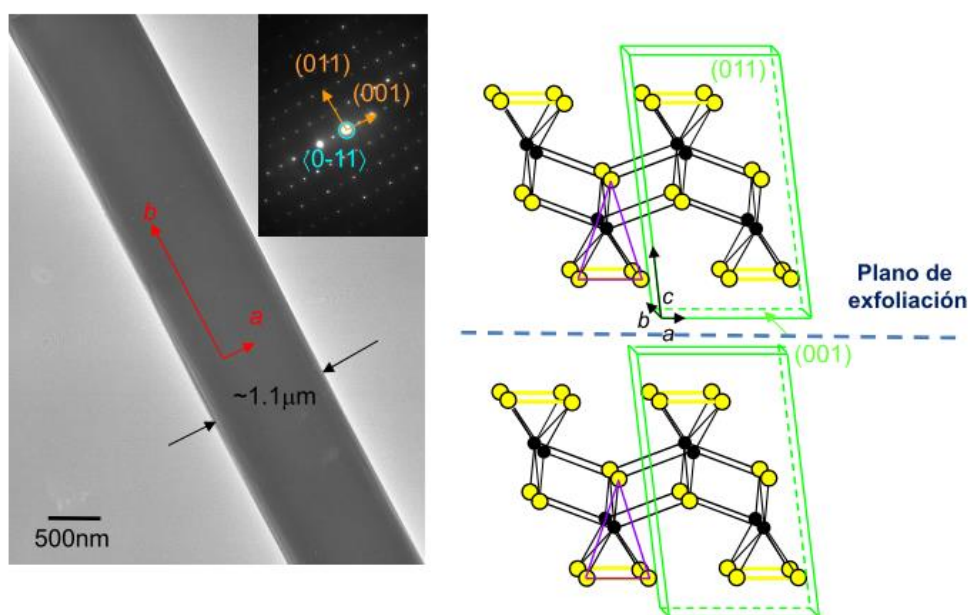


Fig. 1-2. Imagen de TEM y esquema de del TiS₃¹².

Desde la primera síntesis realizada por Blitz et al.¹³, casi todas las síntesis del trisulfuro se han realizado mediante la sulfuración directa de polvo de titanio, que previamente se había introducido en una ampolla junto a una cantidad de azufre en exceso sobre la cantidad estequiométrica necesaria. La ampolla (con un vacío previo en su interior) se introduce en un horno que tiene un gradiente de temperatura con el Ti y el S situado en el extremo de mayor temperatura. Usualmente, la formación del TiS_3 sucede en el lado más frío de dicha ampolla encontrando experimentos donde la relación de temperaturas ($T_{\text{caliente}} / T_{\text{fría}}$) ha sido de 600/460 °C¹⁴, 900/400 °C⁵ o 550°C/500°C⁶. En las sulfuraciones en volumen, además de las comentadas con polvo de titanio, también se ha realizado la sulfuración de discos de titanio, creciendo directamente el TiS_3 en el disco de titanio utilizado como sustrato¹⁵. En este tipo de experimentos es también usual encontrar en la zona de la reacción (zona de mayor temperatura) una mezcla de TiS_3 y TiS_2 , mostrando el TiS_3 un tamaño menor que el encontrado en la zona fría¹⁴. El aumento de la temperatura en esta zona ha permitido observar tamaños de cristal de TiS_2 crecientes con la temperatura⁵. La aparición de este TiS_2 se atribuye a la formación directa del mismo en ciertas condiciones de presión y temperatura, de tal manera que a temperaturas superiores a 570°C es usual solo encontrar este material⁶. Además, de estas vías de síntesis de TiS_3 a partir de la sulfuración de titanio, se ha obtenido TiS_3 a partir de polvo de TiS_2 y azufre en exceso manteniendo el lado caliente de la ampolla a 700°C y el lado frío a 500°C¹⁶. Finalmente, destacar que en el último año, se han preparado muestras densificadas desde polvo de TiS_3 con un exceso de $\text{S/Ti} = 4/1$ a 600°C, bajo una presión de 50 MPa⁹ mediante SPS.

Sin embargo, las sulfuraciones con titanio en película delgada son muy escasas en la bibliografía. Wu et al.⁷ realiza sulfuraciones de láminas de titanio de 0.2 mm de espesor a diferentes temperaturas (350, 450, 550 y 650 °C) durante 8 horas, creciendo nanocintas de TiS_3 desde el sustrato de titanio en las temperaturas de 450 y 550 °C, titanio sin sulfurar a 350°C y TiS_2 a 650°C, pero el sustrato empleado es suficientemente grueso para poder incluir este trabajo entre los múltiples realizados con titanio en volumen. Otro de los trabajos que también podría ser enmarcado en el crecimiento de TiS_3 en lámina delgada es el realizado por Denholme et al.¹⁷, al crecer TiS_3 en una lámina delgada de 50 nm de titanio, sin embargo el proceso realizado de sulfuración se basó en la introducción de titanio en polvo y azufre en exceso en el lado de mayor temperatura y situó en el lado frío la lámina delgada como objetivo para el crecimiento del TiS_3 , lo que sugiere que la formación de TiS_3 está basada en titanio y azufre en volumen.

Los experimentos realizados y descritos en la bibliografía comentada no han permitido describir detalladamente el mecanismo de formación del TiS_3 . Wu et al.⁷ ha propuesto un mecanismo que consiste en un crecimiento vapor sólido (VS), donde al alcanzar temperaturas de 450°C se ha sugerido que el azufre en fase vapor se deposita en el sustrato de titanio, reaccionando con este y formando una fase gas TiS_x , que continua reaccionando con azufre vapor y condensa sobre el sustrato formando TiS_3 , pero no aporta evidencias del mecanismo propuesto. La existencia de esta especie TiS_x como precursora de la formación de TiS_3 también ha sido propuesta por Denholme et al.¹⁷, denominando el mecanismo de crecimiento como transporte químico de vapor asistido por superficie (SACVT), pero en este caso generan un foco frío en la síntesis de TiS_3 en el que se sitúa una película de titanio sobre un sustrato de cuarzo, y la fuente de TiS_x es la mezcla de polvo de titanio y azufre con un exceso de este último, situado en la parte caliente del horno. Así, se realiza la síntesis con temperaturas de sulfuración desde 300 a 600°C durante 24 horas. Ambos mecanismos propuestos se basaron en la formación de TiS_3 desde titanio en volumen, y estudiaron simplemente el trisulfuro formado en el lado frío de la ampolla, se extraen conclusiones sobre la formación debidas a las hipótesis de transporte de un gas, pero sin mostrar evidencias de la existencia del mismo o de su especie precursora y sin aportar datos cinéticos y termodinámicos del proceso. De hecho, las diferentes morfologías bidimensionales que se forman dependiendo de la temperatura solo son discutidas en el trabajo de Island et al.¹² pero sin entrar en detalle.

Al igual que el mecanismo de formación, las propiedades de transporte de este material han sido relativamente poco investigadas y en todo caso en muestras en volumen (Tabla 1-2). Por una parte, los estudios de la influencia de la temperatura en la resistividad son escasos. Hsieh et al.¹⁸ muestra esta dependencia en un rango de temperaturas entre -230 °C y 20 °C, observando que la resistividad decrece desde valores muy elevados ($>10^5 \Omega\text{cm}$) a baja temperatura, exhibe un mínimo a -173 °C y aumenta finalmente hasta alcanzar un valor de 2.5 Ωcm a temperatura ambiente. Este mínimo también lo observa Finkmann et al.¹¹ al investigar el comportamiento de la resistividad entre temperaturas de -240°C a 20°C, aunque lo sitúa cerca de -200 °C^{3 11}. Kikkawa et al.¹⁸ y Gorlova et al.¹⁶ observan el mínimo a temperaturas entre -150 y -200°C K,

pero el valor de la resistividad a temperatura ambiente es un orden de magnitud inferior en el caso de Finkmann et al.¹¹. Sin embargo, un trabajo reciente ⁹ que investiga el comportamiento de la resistividad entre -173°C a 500°C, sitúa el mínimo a 25°C. La causa de esta diferencia de temperaturas no se ha aclarado aunque se apunta a un efecto causado por la existencia de defectos en la muestra dependiendo de su síntesis ⁹. En cuanto a los valores de resistividad a RT, estos se encuentran entre 0.1 Ω cm y 2 Ω cm y están casi todos asociados a la dirección cristalográfica *b* ^{9,14,15}. Solamente en el trabajo de Gorlova et al. ¹⁶ se obtiene un valor de resistividad medida en el eje cristalográfico *a* que es 5 veces superior a la medida en el eje *b* y que refleja la influencia de la anisotropía en las propiedades de transporte.

Autor	Tipo	S/Ti	T_c (°C)	T_f (°C)	Tiempo	Observaciones
1963 Haraldsen ²	Polvo	2 - 3	500-600			
1975 Furuseth ¹⁰	Polvo		500	350		
1976 Murphy ³	Polvo	3.5	550	500		
1980 Kikkawa ¹⁴	Polvo	4	600	460	1 sem	TiS ₃ /TiS ₂ en lado caliente TiS ₃ en lado frío
1981 Endo ⁵	Polvo		900	400		TiS ₃ /TiS ₂ en lado caliente
1983 Gorochoy ⁶	Polvo		550	500		
1983 Hsieh ¹⁸	Polvo					
1984 Finkman ¹¹	Polvo		550	500		
2009 Wu ⁷	Lámina Ti 0.2 mm		350 / 450 / 550 / 650	=T _c	8 h	350°C Ti / 650°C TiS ₂
2009 Gorlova ¹⁶	Polvo		700	500	1 sem	
2012 Ferrer ¹⁵	Disco Ti (1 mm)		550	550	20 h	
2012 Ferrer ¹⁹	Lámina delgada Ti 300nm sobre vidrio	4	550	550	1h / 5h / 10h / 20h	5h TiS ₂ + TiO ₂ / 1h Ti
2012 Denholme ¹⁷	Lámina delgada Ti (50 nm) Polvo				24 h	
2014 Guilmeau ⁹	Volumen SPS	4	600	600		Trazas TiS ₂

Tabla 1-1. Resumen de las diferentes formas de preparación de TiS₃.

También, se han realizado medidas de la densidad de portadores mediante la obtención del coeficiente Hall. Las medidas confirman la conductividad tipo “n” del TiS₃ y exhiben una

concentración de portadores a temperatura ambiente de $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ¹¹, causante de la moderada resistividad que presenta el TiS_3 . Este valor de densidad se ha confirmado en medidas recientes ⁹.

En cuanto al coeficiente Seebeck, en todos los casos exhibe un valor negativo (semiconductor tipo "n") ¹¹ mostrando dos zonas muy diferentes con la temperatura al igual que lo hace la resistividad. Por debajo de -173°C el valor absoluto del coeficiente Seebeck se incrementa desde $\sim 200 \mu\text{VK}^{-1}$ a $\sim 680 \mu\text{VK}^{-1}$ manteniéndose constante el valor desde esa temperatura hasta temperatura ambiente (RT) ¹⁸. Sin embargo, este comportamiento es contrario al observado por Hsieh et al. ¹⁸ que muestra una reducción del valor absoluto del coeficiente Seebeck desde $\sim 1200 \mu\text{VK}^{-1}$ a -240°C hasta $580 \mu\text{VK}^{-1}$ a -173°C . A partir de $T > -173^\circ\text{C}$ el valor permanece constante. Recientemente se ha investigado el comportamiento a altas temperaturas (hasta 300°C) por ⁹ observándose una disminución de su valor absoluto desde $500 \mu\text{VK}^{-1}$ a $300 \mu\text{VK}^{-1}$.

Existe un único dato relativo a la conductividad térmica del TiS_3 ⁹ que revela la baja conductividad térmica de este compuesto ($4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a RT) lo que confirma su potencial atractivo para aplicaciones termoeléctricas. Esta conductividad térmica disminuye $2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ al aumentar la temperatura hasta 300°C .

Autor	Material	Propiedades a RT		
		$\rho (\Omega\text{cm})$	$S (\mu\text{VK}^{-1})$	$\kappa (\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1})$
1980 Kikkawa ¹⁴	Polvo	0.2	-	.-
1983 Hsieh ¹⁸	Polvo	2.5	-680	--
1984 Finkman ¹¹	Polvo	2×10^{-2}	-580	-
2009 Gorlova ¹⁶	Polvo	2 (Eje b) 10 (Eje a)	-	-
2012 Ferrer ¹⁹	Lámina delgada Ti 300nm sobre vidrio	4	-600	.-
2014 Guilmeau ⁹	Volumen SPS	1.4	-600	3.5

Tabla 1-2. Resumen de propiedades de transporte de TiS_3

En cuanto a las propiedades ópticas, el valor de la energía de banda prohibida se encuentra en valores cercanos a 0.9 eV ^{20, 21, 22}, confirmando su carácter semiconductor. Además, recientes trabajos han determinado, más detalladamente, mediante la respuesta espectral de fotocorriente, la existencia de dos transiciones directas a 1.1 y a 1.6 eV ¹⁵, que se han confirmado por espectrofotometría óptica a 1.0 y a 1.4 eV ¹⁹. Otros trabajos sugieren a la existencia de uno ($\sim 0.08 \text{ eV}$) ¹¹ o dos niveles donadores situados en 0.06 eV y 0.14 eV ²⁰ por debajo de la banda de conducción que podrían ser la causa del carácter tipo "n".

En resumen, el trisulfuro de titanio presenta un coeficiente Seebeck elevado ($S \sim -600 \mu\text{VK}^{-1}$), una baja conductividad térmica y puede obtenerse en forma de nanocintas. Además los elementos que lo forman no son tóxicos y son abundantes por lo que es un compuesto interesante para la generación termoeléctrica. Sin embargo, hay apenas una docena de trabajos sobre la síntesis y sobre la medida de sus propiedades termoeléctricas (todos ellos en volumen) con aspectos no suficientemente aclarados. Por lo tanto, en el presente capítulo, se investigará el proceso de formación de este compuesto sintetizado en película delgada aprovechando que este tipo de síntesis permite controlar más eficazmente el mecanismo de formación del trisulfuro (existencia de fases intermedias, control de morfologías,...) desde un punto de vista tanto cinético como termodinámico y con ello controlar las propiedades de transporte del compuesto. Este estudio no solo puede proporcionar un marco de referencia para el estudio de otros tricalcogenuros similares al trisulfuro, sino también para futuros estudio sobre intercalaciones de otros elementos entre capas de trisulfuro de titanio y la variación que ejercen estos elementos intercalados en la formación y las propiedades de transporte.

2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE TRISULFURO DE TITANIO.

2.1 Preparación y sulfuración de las películas delgadas de titanio.

Para la obtención de las películas delgadas de titanio, se realiza una evaporación térmica de una lámina de titanio JMC (pureza de 99.7%) mediante un cañón de electrones. Durante la evaporación, la presión residual ha sido de $\sim 5 \times 10^{-6}$ mbar. Para minimizar la formación de fases Ti-O durante la evaporación, se realiza parte de la evaporación con el obturador cerrado para que el titanio evaporado no alcance los sustratos y que al mismo tiempo, actúe de “getter” y reduzca la cantidad de oxígeno presente en la atmósfera residual. Posteriormente, se abre el obturador para permitir que el Ti se deposite en los sustratos (vidrio, cuarzo), hasta alcanzar 300 nm nominales según el medidor de espesores disponible en el cañón. El ritmo de evaporación es de 0.6-1 Å/s.

Posteriormente se ha realizado la sulfuración de las películas de titanio. Para ello se han dispuesto las películas en el interior de una ampolla de vidrio, junto a polvo de azufre (Merck pureza de 99.9%) con una presión residual de vacío de 5×10^{-6} mbar. Tal como se describió en el Capítulo 2, la ampolla se introduce en un horno a una determinada temperatura (temperatura de sulfuración) a la que se llega en dos horas i.e. ritmo de calentamiento = $T_s/2h$. La cantidad de azufre presente en la sulfuración es siempre suficiente para que exista una fase líquida de azufre, lo que lleva a que la presión en la ampolla será igual a la presión de equilibrio líquido-gas a la temperatura escogida (ver Apéndice I). Las sulfuraciones se realizan con temperaturas entre 350°C y 650°C, siendo el tiempo de sulfuración, una vez se ha alcanzado la temperatura de sulfuración, desde 0.5 horas hasta 360 horas.

2.2 Caracterización de las películas delgadas de titanio.

Los espesores de las películas de titanio medidas por perfilometría se encuentran entre 280 y 320 nm. La figura 2-1 muestra una foto de una película recién evaporada.



Fig. 2-1. Foto de una película delgada de titanio evaporada sobre un sustrato de cuarzo.

El análisis estructural de las películas evaporadas se ha realizado mediante difracción de rayos X. La figura 2-2 muestra el patrón de difracción de una película evaporada. Todos los picos de difracción se atribuyen a una única fase, titanio (JCPDS-ICDD-01-073-1118) que cristaliza en el sistema hexagonal perteneciendo al grupo espacial P6₃/mmc. No se observan óxidos u otro tipo de fases. El difractograma muestra una dirección preferencial a lo largo del plano (002) en el cual, mediante la fórmula de Scherrer ²³ se obtiene un tamaño de cristalito de $D_{(002)} \sim 25 \pm 10$ nm.

La morfología de la película se investigó mediante microscopia electrónica (FEG). Así, la imagen de FEG de la película delgada de titanio se muestra insertada en la figura 2-2. La película presenta cristalitas con forma hexagonal orientados a lo largo del plano basal, de tamaño menor a 100 nm, confirmando los datos obtenidos mediante difracción de rayos X. Se realiza también un análisis EDX de la película de titanio para confirmar que no existe ningún otro elemento depositado tal como se observa en la figura 2-3, donde solamente aparecen como elementos el Si y el O que forman el sustrato de cuarzo SiO₂ y el titanio evaporado.

Finalmente, en cuanto a las propiedades de transporte, el coeficiente Seebeck y la resistividad de las películas de titanio muestran un carácter metálico con un valor de $S \sim (2 \pm 0.5) \mu\text{VK}^{-1}$ y una resistividad de $\rho \sim 1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, respectivamente. Estos valores coinciden con los escasos publicados en la literatura ²⁴ sobre películas de titanio.

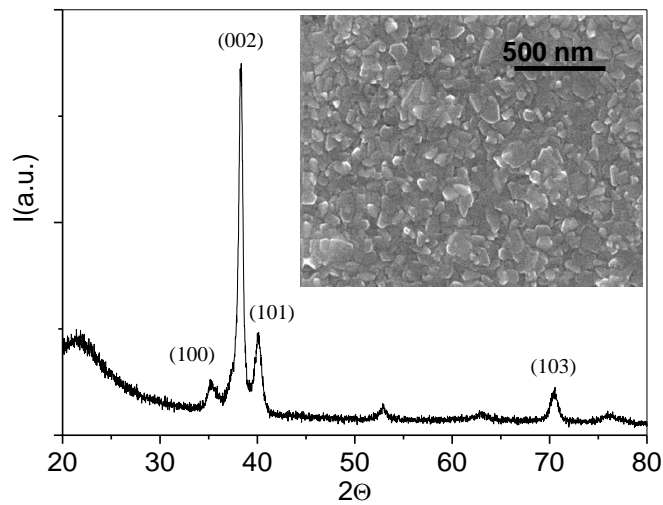


Fig. 2-2. Difractograma de rayos X de lámina delgada de Ti. (JCPDS-ICDD-01-073-1118) con imagen de FEG insertada.

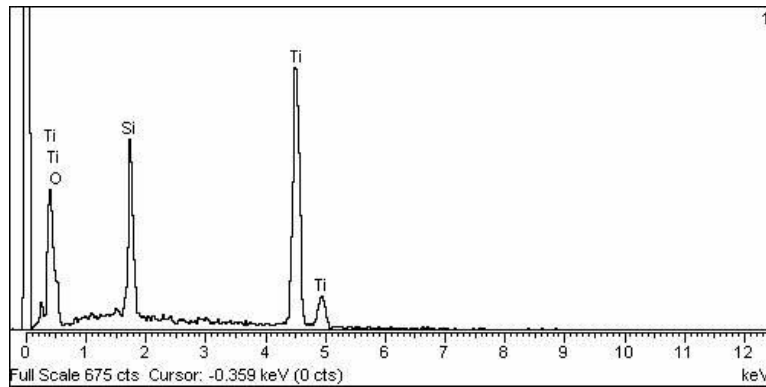


Fig. 2-3. Análisis EDX a 10 keV de película delgada de titanio de 300 nm sobre sustrato de cuarzo.

2.3 Películas sulfuradas de titanio. Caracterización estructural.

La caracterización estructural de las películas sulfuradas se ha realizado mediante difracción de rayos X. En la figura 2-4 se muestran los difractogramas de las películas delgadas de titanio de espesor inicial 300 ± 30 nm, sulfuradas entre 350°C y 600°C . Los patrones de difracción obtenidos presentan claramente la existencia de diferentes fases a las diferentes temperaturas.

Se observa que a partir de $T = 350^\circ\text{C}$ (y un tiempo de sulfuración de 300 horas) ya es posible obtener el trisulfuro de titanio. En la figura 2-4a todos los picos corresponden a una única fase con estructura monoclinica (tipo TiS_3) perteneciente al grupo espacial $P2_1/m$ que es identificada como TiS_3 (JCPDS-ICDD-00-015-0783). Además, presenta una clara orientación preferencial a lo largo de los planos (001) y (012). Los difractogramas no muestran ningún pico asociado al titanio inicial. Al aumentar la temperatura de sulfuración entre $T = 450^\circ\text{C}$ y 550°C (y un tiempo de sulfuración de 20 horas) se mantiene el TiS_3 como fase predominante y con la misma orientación preferencial, aunque aparecen nuevos picos de difracción con una intensidad muy baja correspondiente a dos nuevas fases: disulfuro de titanio (TiS_2) que presenta una estructura hexagonal y perteneciente al grupo espacial $P-3m1$ (JCPDS-ICDD-00-015-0853) y dióxido de titanio TiO_2 (Rutilo) que tiene una estructura tetragonal y pertenece al grupo espacial $P4_2/mn$ (JCPDS-ICDD-00-075-1751). Finalmente, temperaturas de sulfuración superiores a 600°C (20 horas de tiempo de sulfuración) revelan una única fase, TiS_2 . Por lo tanto, el TiS_3 exhibe un marco de existencia entre temperaturas de sulfuración de 350°C y 550°C .

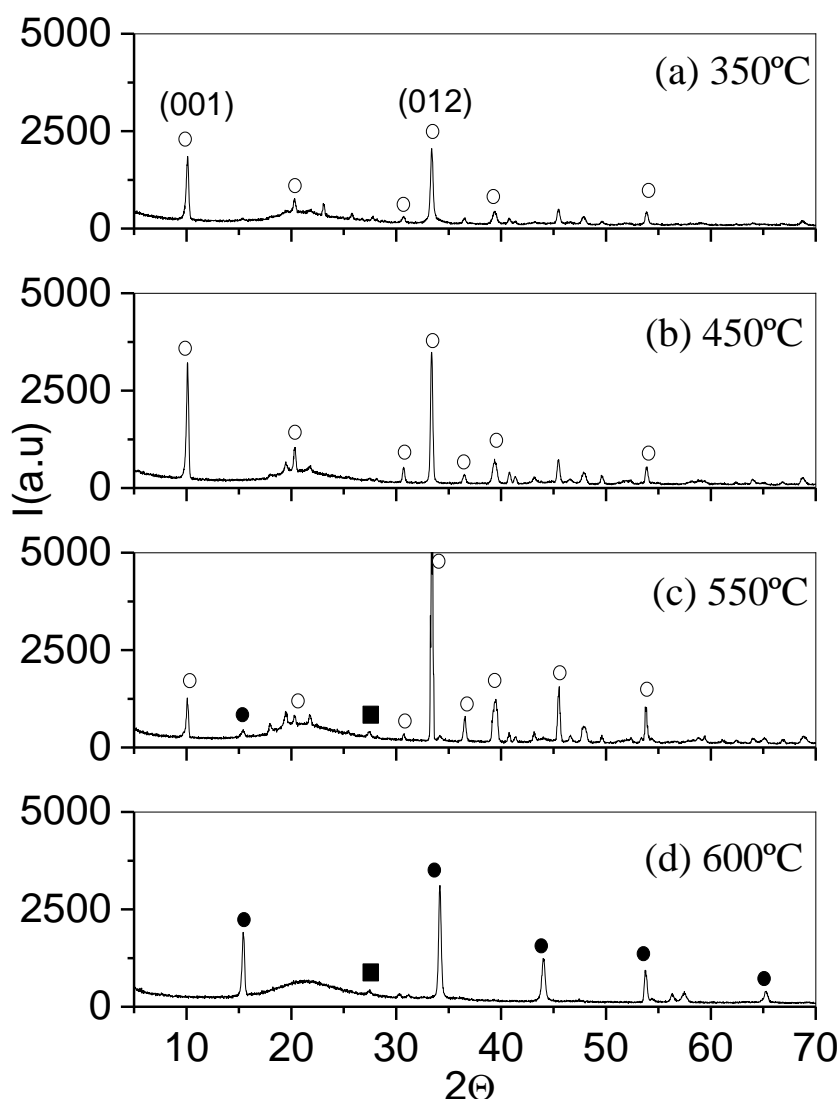


Fig. 2-4. Difractogramas de películas delgadas de titanio de 300 nm de espesor sulfuradas a (a) 350°C, (b) 450°C, (c) 550°C y (d) 600 °C. (○) TiS₃, (■) TiO₂, (●) TiS₂. Los picos señalados corresponden a los picos de difracción (001) y (012) de TiS₃.

En las muestras que contienen TiS₃ se ha realizado el cálculo del tamaño de cristalito con el plano (001) y los parámetros de red con los planos (001), (012), (210) y (-105). La temperatura de sulfuración manifiesta una influencia clara sobre el tamaño de cristalito, aumentando desde 50 ± 20 nm a 90 ± 30 nm (Fig. 2-5). Sin embargo, el volumen de celda se mantiene prácticamente inalterado con el incremento de la temperatura $\sim 148,05 \pm 0,05 \text{ \AA}^3$, que es un valor ligeramente inferior al mostrado por el trisulfuro sintetizado en volumen que ha sido calculado por varios autores tal como se observa en la Tabla 2-1 y menor al obtenido por nuestro grupo en muestras en volumen procedentes de la sulfuración de láminas de titanio ¹².

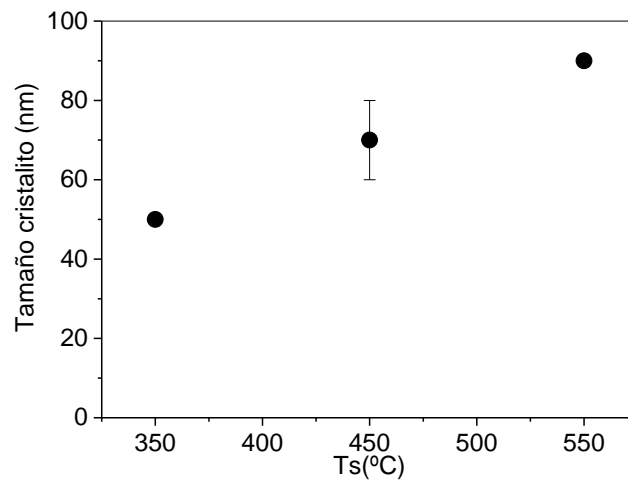


Fig. 2-5. Tamaño de cristalito de TiS_3 según la temperatura de sulfuración.

Referencia	Síntesis	Volumen de celda TiS_3 (\AA^3)
McTaggart et al. ²⁵	Volumen	148.30
Jeannin et al. ²⁶	Volumen	148.09
Haraldsen et al. ²	Volumen	148.12
Grimeiss et al. ²⁰	Volumen	148.29
Island et al. ¹²	Volumen	147.07 ± 0.05
Trabajo actual	Lámina delgada	148.05 ± 0.05

Tabla 2-1. Comparación de volumen de celda de TiS_3 .

2.4 Caracterización morfológica.

Mediante perfilometría se ha intentado medir el crecimiento de la película debido al proceso de sulfuración i.e. relación entre el espesor de la película sulfurada y la película de titanio ($d_{\text{TiS}_3}/d_{\text{Ti}}$). En general las superficies de las películas muestran una elevada rugosidad (Fig.2-6). En la figura 2-7 se puede observar una medida de rugosidad de una película de TiS_3 donde se observan picos de gran tamaño ($\sim 35 \mu\text{m}$) que dan lugar a valores de rugosidad muy elevados ($>10 \mu\text{m}$). Estos valores impiden disponer de un valor del espesor medio de la película indicando que el TiS_3 tiene una morfología peculiar (como se verá en detalle en apartados posteriores) con una excesiva heterogeneidad de alturas. Además, la poca adherencia de la película al sustrato, provoca, en muchos casos, que el perfilómetro en su recorrido pueda arrastrarla.



Fig. 2-6. Foto de una película delgada de TiS_3 .

Por ello, con el objetivo de tener un espesor válido para el cálculo de la resistividad o para los cálculos de absorción óptica, se realiza un tratamiento mecánico que se basa fundamentalmente

en “compactar” la película con el fin de definir un espesor medio. En general, el espesor después de este paso oscila entre 1300 y 3000 nm dependiendo de la temperatura de sulfuración.

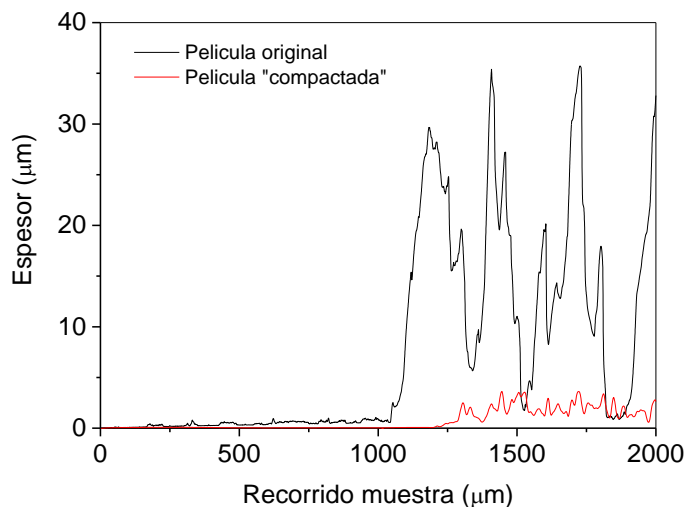


Fig. 2-7. Perfiles de películas delgadas original y compactada de TiS₃.

Se ha utilizado la microscopía electrónica (SEM) para conocer en detalle la influencia de la temperatura en la morfología del TiS₃ (Fig. 2-8). Se observa como a 350°C el TiS₃ presenta una morfología básicamente formada por abanicos. Según se incrementa la temperatura, los abanicos se transforman en cintas con longitudes de mm, anchuras de μm y espesores de centenas de nm. A partir de 600°C, la morfología cambia radicalmente mostrando hexágonos con dimensiones de μm , forma debida al disulfuro de titanio, tal como se ha observado por difracción de rayos X.

Se muestra un análisis cuantitativo de la evolución de la morfología con la temperatura, junto a un esquema, en la figura 2-9. Se observa como la longitud de las cintas crece exponencialmente con la temperatura hasta alcanzar valores cercanos a 0.5 mm cuando el TiS₃ se obtiene a 550°C. Sin embargo, la anchura es drásticamente menor i.e. 5-20 μm con un mínimo a 450°C debido al cambio de forma de abanico a cinta. Finalmente, el espesor de la nanocinta (no incluido en la figura) es la dimensión de menor tamaño variando de 100 nm hasta 500nm al aumentar la temperatura desde 350°C a 550°C, respectivamente.

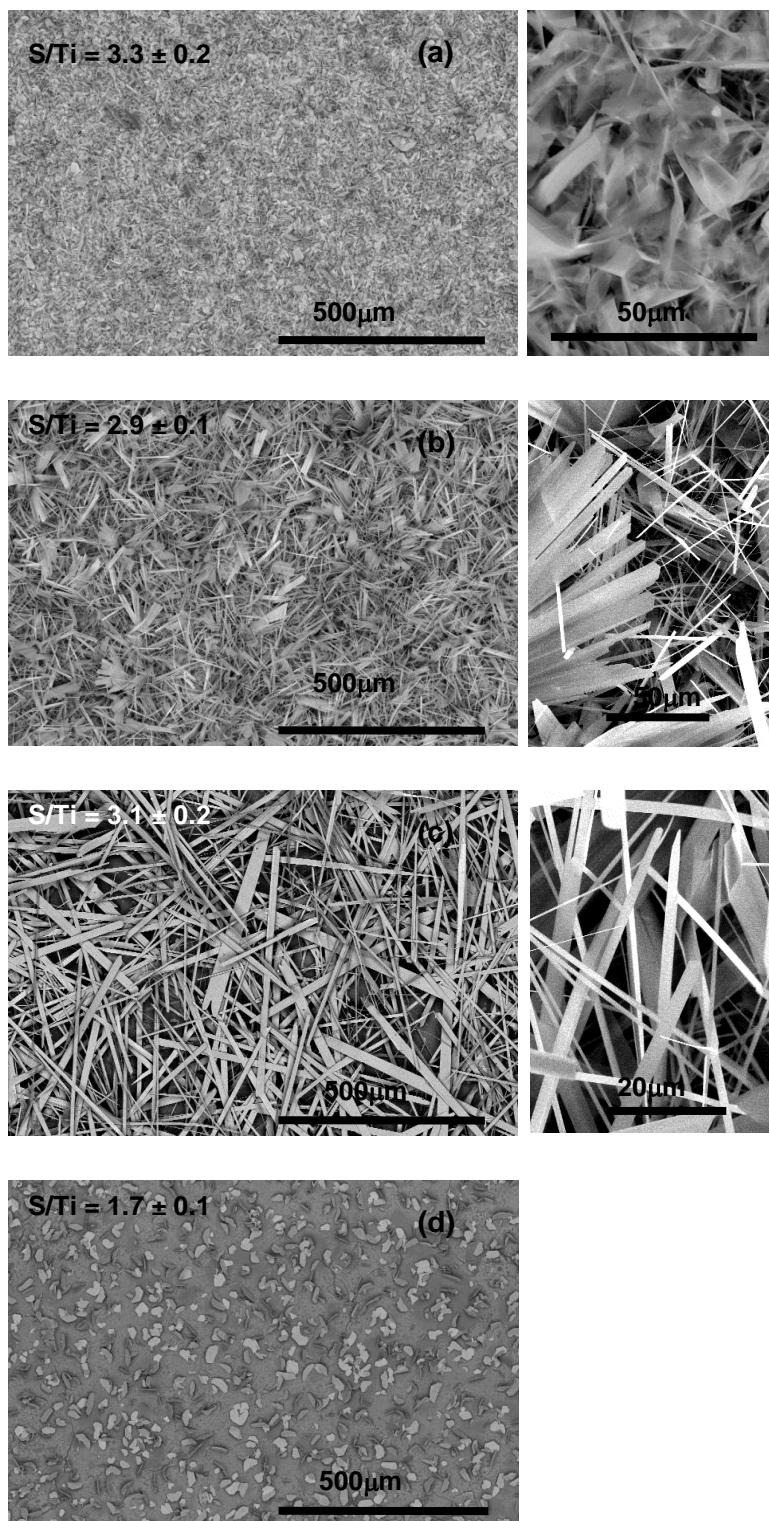


Fig. 2-8. Imágenes de SEM (diversas escalas) de películas delgadas de titanio sulfurados a (a) $T = 350^{\circ}C$, (b) $T = 450^{\circ}C$, (c) $T = 550^{\circ}C$ y (d) $T = 600^{\circ}C$ sobre sustratos de cuarzo y sus respectivas estequiometrías, medidas por EDX.

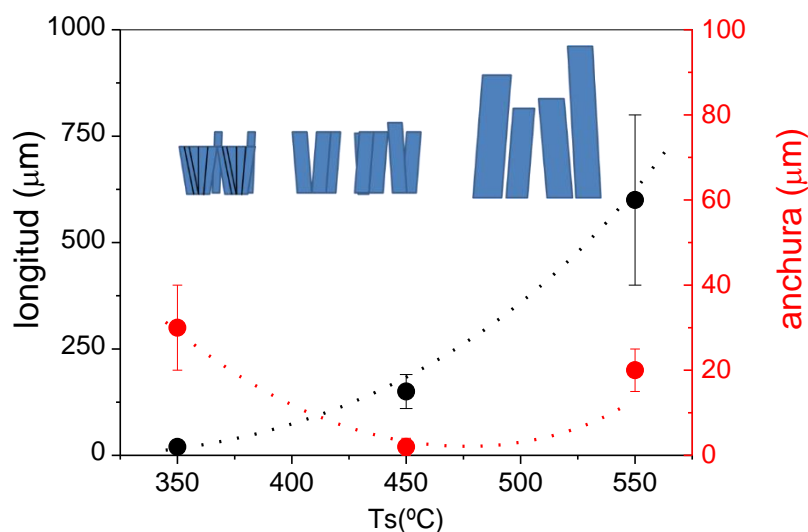


Fig. 2-9. Evolución de la longitud y anchura en TiS₃ según la temperatura de sulfuración, obtenidas de las imágenes de microscopía. Se incluye un esquema cualitativo de evolución.

2.5 Caracterización composicional.

El análisis de láminas delgadas, mediante la técnica EDX, se realiza con una energía incidente de 10 keV. En todas las películas (Fig.2-8) sulfuradas hasta 550°C, la relación estequiométrica S/Ti es muy cercana a 3 (3.1 ± 0.2) lo que confirma la existencia de la fase TiS₃ con una estequiometría cercana a la nominal sin observarse una influencia de la temperatura de sulfuración en dicha relación. La película sulfurada a 600°C muestra una relación estequiométrica S/Ti de 1.7 ± 0.1 indicando que la fase TiS₂ observada por XRD y por SEM es ligeramente sub-estequiométrica.

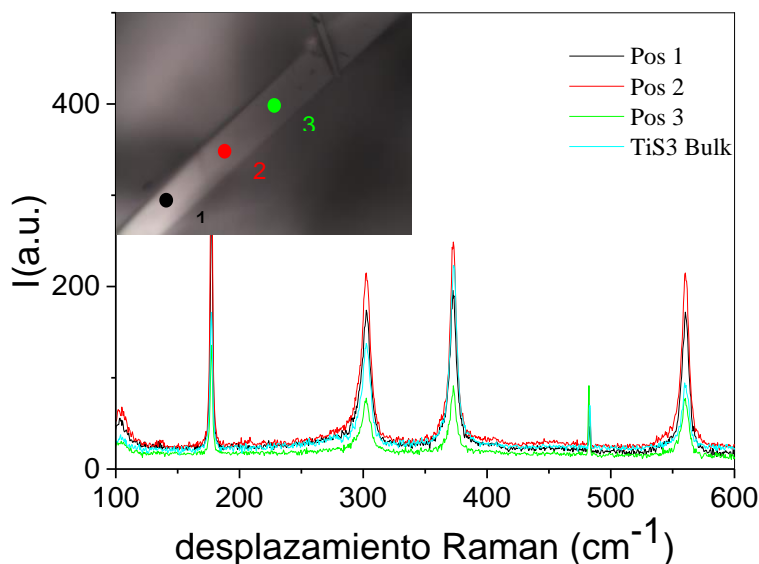


Fig. 2-10. Espectro de micro-Raman en diferentes puntos de una nanocinta de TiS₃ con una foto de microscopía óptica (x50), obtenido con un láser de argón de 532 nm. TiS₃ "bulk" (volumen) obtenido en Gard et al.²¹.

Para investigar la homogeneidad composicional a lo largo de una nanocinta, se ha utilizado la espectroscopia micro-Raman descrita en el Capítulo 2. En la figura 2-10 se muestran los espectros Raman de una nanocinta de TiS₃ formada a 550°C, realizados en 3 puntos a lo largo de la longitud de la nanocinta. Se observa que el espectro Raman es en todos los puntos

coincidente, lo que indica que la nanocinta mantiene una homogeneidad composicional en toda su longitud. El espectro está formado por 4 picos intensos que corresponden a modos A_{1g}^1 que aparecen a $\sim 177\text{ cm}^{-1}$, $\sim 303\text{ cm}^{-1}$, $\sim 372\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 557\text{ cm}^{-1}$. Estos desplazamientos Raman coinciden con los observados en el único estudio previo existente en la literatura ²¹ que muestra 4 modos (175 cm^{-1} , 300 cm^{-1} , 370 cm^{-1} y 557 cm^{-1}) atribuidos a las vibraciones de enlaces perpendiculares a la dirección cristalográfica *b*.

Finalmente, en el caso de películas obtenidas a menores temperaturas i.e. con morfología compuesta de abanico, el espectro Raman obtenido es similar ²⁷, lo que indica que apenas hay diferencias en los modos de vibración detectados por Raman debido a las diferentes temperaturas de sulfuración lo que parece indicar que la diferencia entre las películas de TiS_3 es fundamentalmente morfológica.

2.6 Caracterización de las propiedades transporte.

La caracterización de las propiedades de transporte (resistividad y coeficiente Seebeck) se ha realizado mediante las técnicas experimentales descritas en el Capítulo 2. Los resultados se muestran en la Tabla 2-2. En el caso de la resistividad, como se ha comentado en el apartado anterior, las películas se “compactan” presentando unos espesores de $1300 \pm 200\text{ nm}$.

El coeficiente Seebeck es negativo en todas las muestras poniendo de manifiesto la conductividad tipo “n” del TiS_3 y confirmando los resultados obtenidos en volumen ^{9, 11, 18}. En relación a los valores del coeficiente Seebeck, a temperaturas de sulfuración de 450°C y 550°C se obtienen valores absolutos similares a los publicados para muestras en volumen ^{9, 11, 18} que se encuentran entre 550 y $700\text{ }\mu\text{VK}^{-1}$. Solamente, el coeficiente Seebeck del TiS_3 sintetizado a 350°C presenta un valor inferior a aquellos publicados ($\sim -270\text{ }\mu\text{VK}^{-1}$).

En lo que concierne al valor de la resistividad, esta se encuentra en valores entre 0.1 y $2\text{ }\Omega\text{cm}$ confirmando los valores que presentan las muestras en volumen ($0.1 - 3\text{ }\Omega\text{cm}$) cuando se miden a lo largo del eje cristalográfico *b* ^{9, 16, 18, 19}.

$T_s(^{\circ}\text{C})$	$S\text{ (}\mu\text{VK}^{-1}\text{)}$	$\rho\text{ (}\Omega\text{cm)}$	$\alpha\text{ (Wm}^{-1}\text{K}^{-2}\text{)}$
350	-270 ± 20	0.10 ± 0.05	7.3×10^{-5}
450	-665 ± 40	1.5 ± 0.2	2.8×10^{-5}
550	-574 ± 40	1.4 ± 0.2	2.4×10^{-5}
Volumen-550 ¹⁸	-680	2.5	1.8×10^{-5}

Tabla 2-2. Propiedades de transporte de películas de Ti sulfuradas a diferentes temperaturas. Se añaden los datos de una muestra en volumen de la bibliografía por motivos de comparación.

Estos valores indican que las películas delgadas de TiS_3 exhiben un claro carácter semiconductor siendo los portadores mayoritarios tipo “n” a temperatura ambiente (RT). El alto valor de la resistividad y del coeficiente Seebeck de las películas sugiere la existencia de una baja densidad de portadores ($\sim 10^{18}\text{ cm}^{-3}$) indicando que no hay cambios fundamentales entre las películas y las muestras preparadas en volumen. Solamente las películas sulfuradas a baja temperatura parecen mostrar un comportamiento más “metálico” al presentar un valor absoluto del coeficiente Seebeck y de la resistividad menor. Aunque se debe realizar una investigación más detallada para justificar este comportamiento, recientes cálculos de primeros principios ¹² sugieren que el comportamiento más “metálico” debe ser debido a la existencia de una mayor densidad de vacantes de azufre en las películas sulfuradas a baja temperatura. Esas vacantes actúan como dopantes tipo “n”, generando portadores tipo “n” desde un estado con una energía de 0.3 eV por debajo de la banda de conducción.

2.7 Caracterización de las propiedades ópticas.

La caracterización óptica se ha realizado mediante la obtención del coeficiente de absorción óptica y de la energía de la banda prohibida o gap (Capítulo 2). Para ello, se han medido la transmitancia y reflectancia de las muestras mediante un espectrofotómetro. Por ejemplo, la

figura 2-11 presenta los espectros de reflectancia y transmitancia de una de las láminas delgadas de TiS₃ crecida a 550° C.

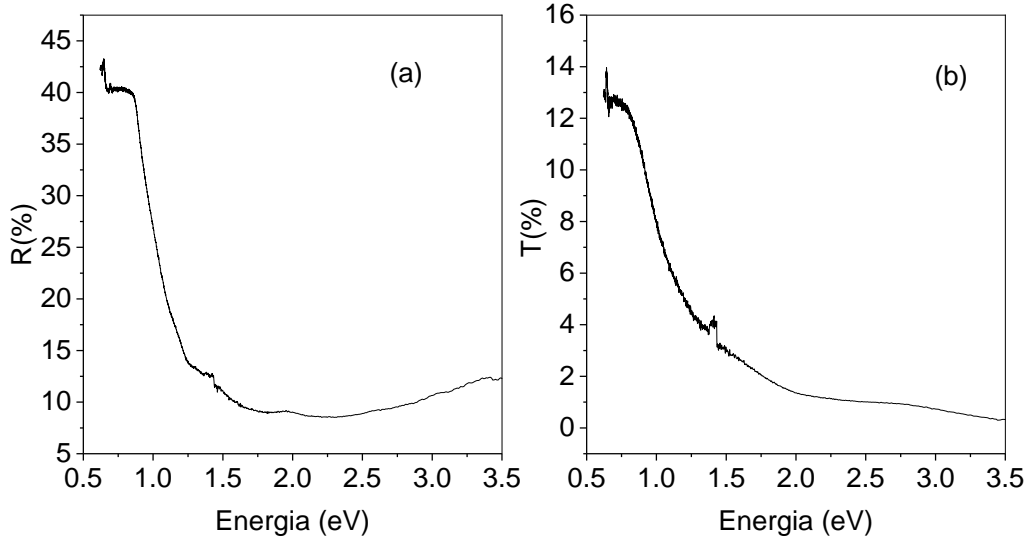


Fig. 2-11. (a) Reflectancia (R) y (b) Transmitancia (T) de una película de TiS₃ obtenida a 550°C.

A partir de esos valores se obtiene el coeficiente de absorción (α) en función de la energía (ver Capítulo 2) para así obtener el tipo de transición entre niveles de energía (directo, indirecto). Para ello se realizan representaciones de $(\alpha h\nu)^n$ frente a $h\nu$ o representaciones tipo Tauc²⁸ (donde n puede tener diferentes valores en función del tipo de transición, $n=1/2$ transición indirecta y $n=2$ transición directa, ambas permitidas) eligiéndose aquel que ajuste mejor a una línea recta, cuya intersección con el eje de abscisas proporciona el valor de la energía de la banda prohibida (Band gap). En nuestro caso, en cada una de las curvas es posible realizar dos aproximaciones sugiriendo la existencia de dos transiciones energéticas siendo ambas directas. La primera exhibe una energía de $E_{g1} \sim 1.00$ eV y la segunda $E_{g2} \sim 1.40$ eV tal como se observa en la figura 2-12 lo que confirma lo publicado recientemente por Ferrer et al.¹⁹.

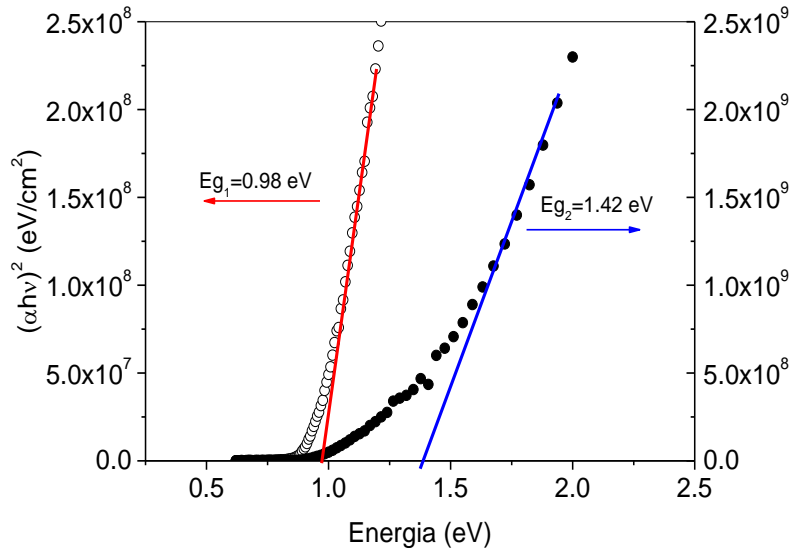


Fig. 2-12. Representación tipo Tauc de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ de una película de TiS₃ obtenida a 550°C.

Con el mismo método se ha hallado el valor de la energía de la banda prohibida (Band gap) en películas sulfuradas a temperaturas menores obteniéndose valores prácticamente similares (Fig.2-13)¹². El valor del E_{g2} permanece constante (~ 1.40 eV). Estos valores son similares a los publicados previamente¹⁹.

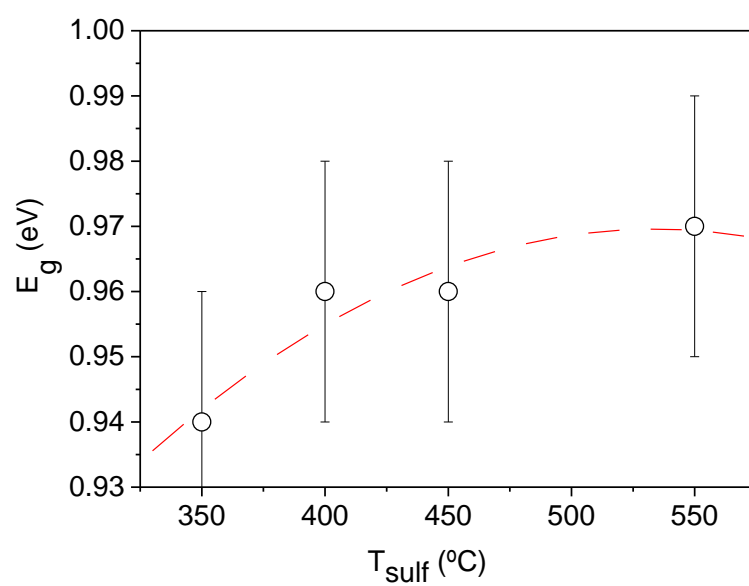


Fig. 2-13. Influencia de la temperatura de sulfuración en el valor de la energía prohibida E_g , obtenida a partir de medidas de absorción óptica.

3 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE DEL TRISULFURO DE TITANIO.

Una vez sintetizado el trisulfuro de titanio, y considerándolo como posible material para uso termoeléctrico, es necesario caracterizar sus propiedades de transporte en función de la temperatura. Para esto se utiliza el sistema de medida “in situ” desarrollado en esta Tesis y descrito en el Capítulo 3. Se obtiene el valor de la resistencia y del coeficiente Seebeck en un rango de temperaturas desde 25°C hasta 400°C en un vacío dinámico de $\sim 1 \times 10^{-3}$ mbar. El calentamiento se realiza a un ritmo de 40°C/h.

La muestra utilizada es una película de Ti sulfurada a 450°C durante 20 horas con un espesor inicial de 300 nm. Después de las 20 horas, una vez ha transcurrido el proceso de sulfuración, la película se temple, enfriándola hasta la temperatura ambiente (RT). Una vez sintetizada, la película se compacta para asegurar una medida fiable de la resistencia. El proceso de compactado no modifica estructuralmente la película exceptuando cambios de intensidad en los diferentes picos del difractograma debido a la orientación que adquieren las cintas después del proceso de compactación. Así, las imágenes FEG de la película de TiS₃ antes y después de la compactación (Fig. 3-1) muestran una variación en la disposición de las nanocintas, aumentando el número de estas que se disponen en dirección paralela al sustrato, una vez la película ha sido compactada.

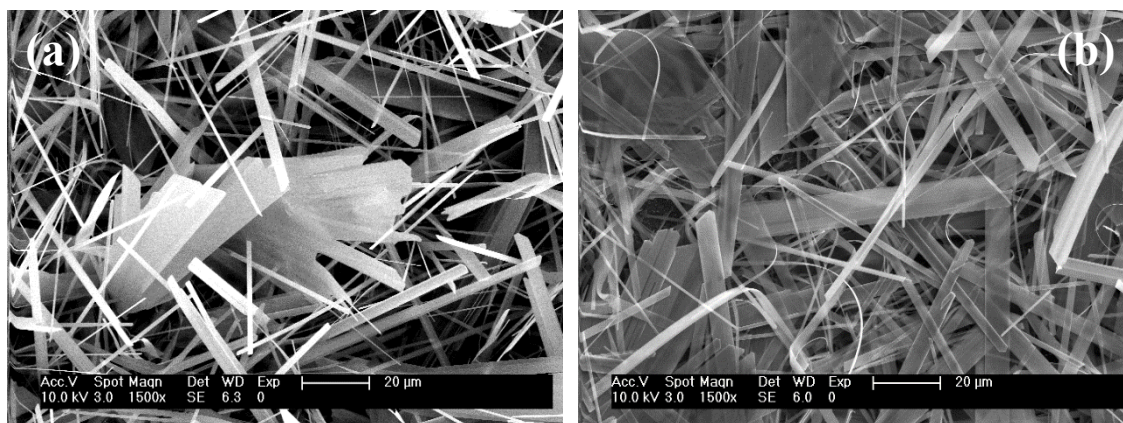


Fig. 3-1. Imágenes de FEG de la película de TiS₃ (a) antes y (b) después de su compactación.

En cuanto a las propiedades de transporte, la compactación apenas afecta al valor de la resistividad de la película ($\rho = 0.7 \pm 0.1 \Omega \text{cm}$) pero el valor absoluto del coeficiente Seebeck se reduce ligeramente desde un valor de $700 \pm 20 \mu\text{VK}^{-1}$ a $550 \pm 20 \mu\text{VK}^{-1}$ indicando que la compactación introduce alguna modificación en el comportamiento del coeficiente termoeléctrico. Esta diferencia de valores debida a la compactación no ha sido objeto de investigación en el presente trabajo pero sugiere una posible influencia de la anisotropía característica del TiS₃ en el coeficiente Seebeck. Se necesita un análisis más profundo para confirmar su origen.

La evolución de la resistencia normalizada y del coeficiente Seebeck con la temperatura se muestra en la figura 3-2. El TiS₃, presenta un carácter tipo “n” en todo el rango de temperaturas investigado. Se observa como el valor absoluto del coeficiente Seebeck decrece con la temperatura hasta valores de $150 \mu\text{VK}^{-1}$ a $T = 380^\circ\text{C}$ mientras la resistencia normalizada también disminuye hasta un valor del $\sim 55\%$ de su valor inicial. Esta evolución ocurre en dos etapas: hasta 300°C la muestra reduce ligeramente el valor de su resistencia (con un mínimo en $T = 180^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C}$) y el valor absoluto del coeficiente Seebeck disminuye apenas $\sim 100 \mu\text{VK}^{-1}$. Sin embargo, a partir de 300°C , tanto el valor de la resistencia normalizada como el del coeficiente Seebeck descienden drásticamente.

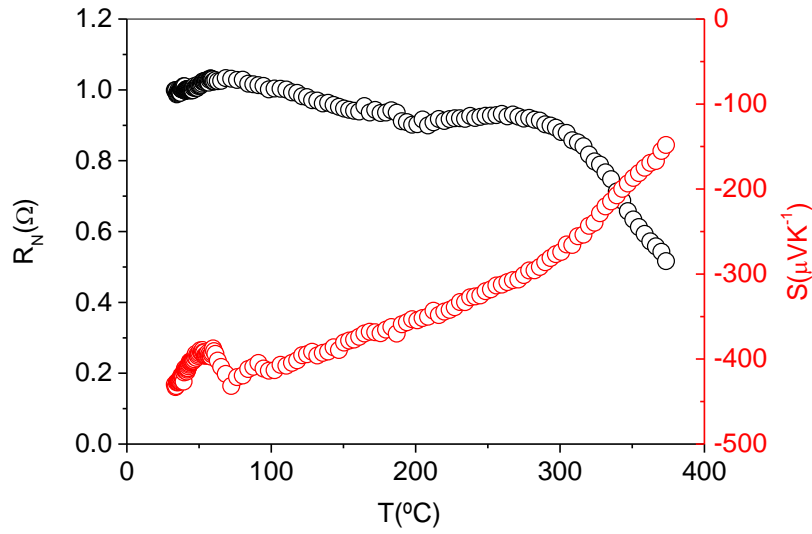


Fig. 3-2. Influencia de la temperatura en las propiedades de transporte de una película de TiS_3 .

Esta disminución del coeficiente Seebeck, al aumentar la temperatura desde 30° hasta 400°C , es la principal causa de la reducción del factor de potencia hasta un valor un orden de magnitud menor en dicho rango de temperaturas (Fig. 3-3). Una vez realizado el enfriamiento, el valor del coeficiente Seebeck obtenido a temperatura ambiente es de $-420 \mu\text{VK}^{-1}$ y el de la resistividad es de $0.40 \pm 0.05 \Omega\text{cm}$.

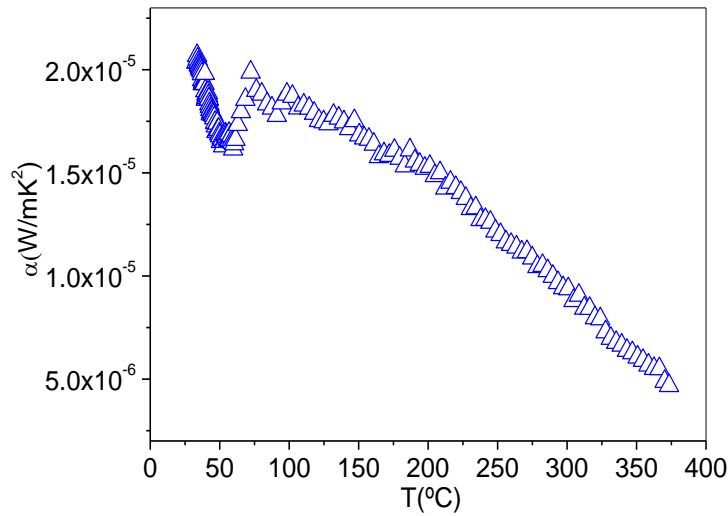


Fig. 3-3. Variación del factor de potencia de TiS_3 en función de la temperatura.

La figura 3-4 muestra las rectas ΔV vs ΔT que definen el valor del coeficiente Seebeck antes y después de la medida. Estos valores indican que la muestra se ha transformado durante la medida.

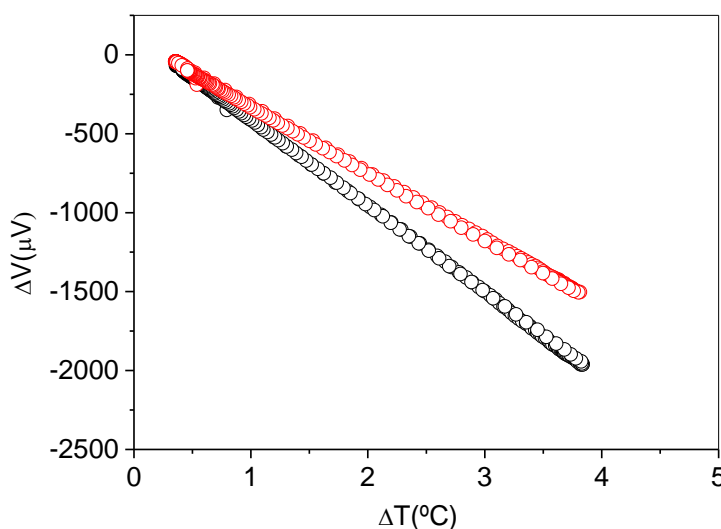


Fig. 3-4. Gráficas de ΔV vs ΔT de la película delgada antes (o) y después de la medida (○).

Las imágenes FEG de la película, tomadas antes y después de la realización de la medida en función de la temperatura, no muestran diferencias (Fig.3-5) indicando, que el calentamiento y enfriamiento sufridos a lo largo de la medida, no ha producido alteraciones a nivel morfológico, manteniendo las nanocintas características que presenta el TiS₃. Respecto a las propiedades estructurales, los difractogramas de difracción antes y después del proceso de medida en función de la temperatura (Fig.3-6), son prácticamente idénticos mostrando los mismos picos de difracción en las mismas posiciones, con intensidades similares y que corresponden a una única fase cristalina TiS₃, indicando que la temperatura no ha afectado a la estructura del trisulfuro de titanio. Sin embargo, el análisis composicional realizado mediante EDX muestra algunas diferencias. La relación estequiométrica S/Ti decrece desde un valor inicial de $S/Ti = 3.20 \pm 0.20$ hasta un valor de $S/Ti = 2.52 \pm 0.20$, lo que sugiere que se ha producido una desestabilización térmica del TiS₃ fundamentalmente a partir de 300°C ya que, es a partir de esa temperatura, cuando la resistencia y el coeficiente Seebeck varían drásticamente, tal como muestra la Fig.3-2.

Apenas se dispone de información en la literatura sobre el comportamiento de R y S con la temperatura en TiS₃, siendo todos ellos de muestras en volumen tal como se expuso en el primer apartado. Los resultados presentados en esta Tesis coinciden con los recientemente publicados⁹ de TiS₃ preparado por SPS. En este trabajo, los autores también observan dos regiones en función de la temperatura y atribuyen la disminución del coeficiente Seebeck a $T > 300^\circ\text{C}$ a la descomposición del TiS₃, aunque no muestran ningún dato experimental que lo apoye. Como se mostrará en el siguiente apartado, la desestabilización es debida al inicio del proceso de descomposición del TiS₃ que lleva implícita una pérdida de azufre, que provoca la aparición de vacantes de azufre, las cuales originarían un incremento de la densidad de portadores tipo "n"¹² dando lugar a la disminución observada del valor de la resistividad y del valor absoluto del coeficiente Seebeck.

En cuanto al comportamiento de las propiedades de transporte a $T < 300^\circ\text{C}$, es el típico que manifiesta un semiconductor con la temperatura, aunque con apenas disminución del valor de la resistividad. De hecho, los escasos artículos previamente publicados muestran que la curva $\rho = \rho(T)$ presenta un mínimo que oscila entre -100°C ¹⁶ y 150°C ⁹. La naturaleza de este mínimo no está todavía clarificada aunque parece depender de la concentración y de la energía de los defectos (vacantes de azufre) que presenta la muestra. Los datos obtenidos en la presente Tesis son acordes a los publicados por Guilmeau et al.⁹.

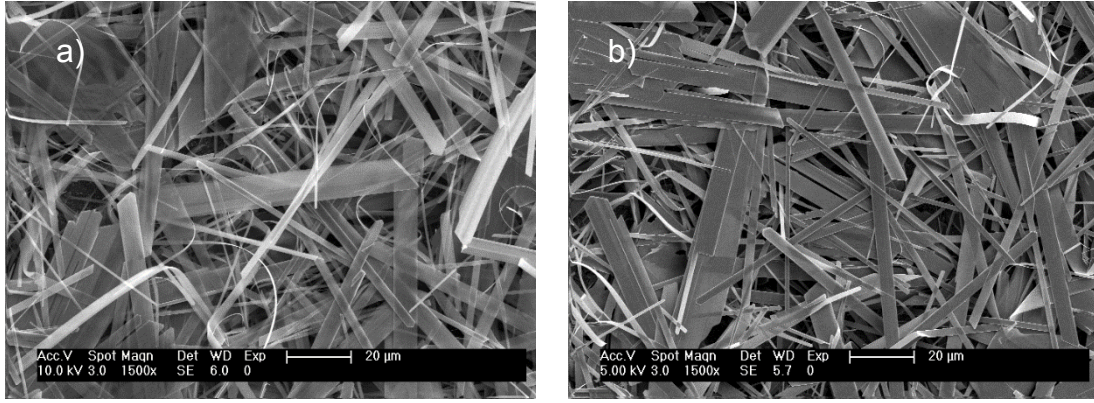


Fig. 3-5. Imágenes de FEG de una lámina de TiS_3 (a) antes y (b) después de su tratamiento térmico.

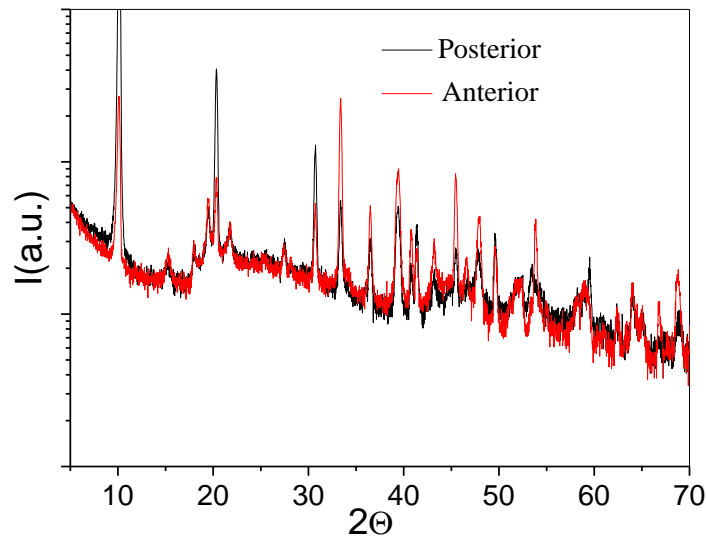


Fig. 3-6. Difractogramas de la película de TiS_3 antes y después del tratamiento térmico. Todos los picos corresponden a la fase TiS_3 .

La influencia de la temperatura en la resistencia de la película observada en la primera región ($T < 300^\circ\text{C}$) se puede analizar mediante una representación tipo Arrhenius (Ecuación 3-1) i.e. se considera que los portadores son activados térmicamente.

$$\ln R = \ln R_0 + \frac{E_D}{k_B} \left(\frac{1}{T} \right) \quad 3-1$$

La figura 3-7 muestra la gráfica $\ln R$ vs $1/T$. Se realiza un ajuste lineal entre las temperaturas de 30°C y 300°C lo que permite obtener una energía de activación de 0.013 ± 0.005 eV de estados donadores, es decir, el nivel de energía relacionado posiblemente con defectos de azufre está muy cerca de la banda de conducción.

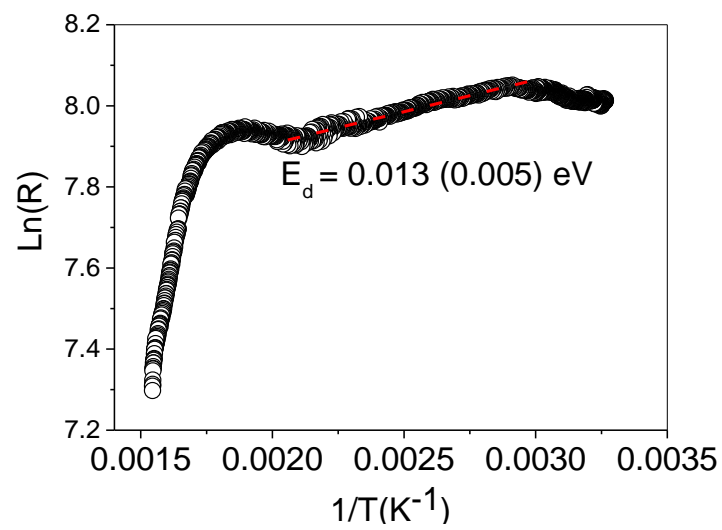


Fig. 3-7. Representación Arrhenius del comportamiento de la resistencia con la temperatura en una película delgada de TiS₃.

4 ESTABILIDAD TÉRMICA DEL TRISULFURO DE TITANIO.

El rango de utilización del TiS_3 , en aplicaciones termoeléctricas, va a venir determinado por la estabilidad en función de la temperatura de dicho compuesto. De hecho, como se ha visto en el apartado anterior, las películas delgadas de TiS_3 comienzan a perder azufre a temperaturas cercanas a 300°C (modificando sus propiedades de transporte) muy inferiores a la temperatura de descomposición del TiS_3 ($500\text{-}600^\circ\text{C}$) citada en la literatura ^{7, 13, 25}. Sin embargo, hasta la fecha, no existe un estudio exhaustivo sobre el proceso de descomposición del TiS_3 y apenas existe literatura que presente estudios sobre su estabilidad y reactividad bajo diferentes atmósferas ². La intención de este apartado es intentar formular un mecanismo de reacción detallado, que explique el proceso de descomposición del trisulfuro y que, en principio, pueda ser extrapolado a otros trisulfuros de la misma familia con similar morfología y estructura (ZrS_3 y HfS_3).

Para ello se preparó TiS_3 en polvo, con el mismo método que se utilizó en la preparación de las películas delgadas. Así, titanio (pastillas titanio JMC pureza 99.7%) y azufre (Merck pureza 99.9%) en polvo en una proporción 1:3 se introdujeron en una ampolla de vidrio, en la cual se realizó un vacío de $\sim 10^{-5}$ mbar. Posteriormente, la ampolla se selló y se calentó hasta una temperatura de sulfuración 500°C que se mantuvo durante 10 días. La estabilidad térmica del sulfuro resultante se investigó por medio de Termogravimetría acoplada a Espectrometría de Masas (TGA-MS) en un flujo de argón de $10\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ a diferentes ritmos de calentamiento entre temperaturas de 30°C y 650°C . Las masas de TiS_3 utilizadas están comprendidas entre 15 y 25 mg. Previamente al calentamiento, las muestras estuvieron 15 min a temperatura ambiente bajo el flujo de argón comentado.

4.1 Caracterización del proceso de descomposición.

La figura 4-1 muestra el patrón de difracción de la muestra después de la síntesis. En el diagrama de difracción solamente aparece una fase cristalina correspondiente a una estructura monoclinica (P21/m) que es identificada como TiS_3 y que, tal como sucede en las películas delgadas, presenta una clara orientación preferencial del plano (001). Este resultado indica que la síntesis de TiS_3 se ha conseguido y que mantiene la misma morfología en polvo que en película delgada i.e. forma de nanocintas. El análisis mediante EDX apoya lo observado ya que la muestra sulfurada presenta una relación estequiométrica $\text{S/Ti} = 2.8 \pm 0.2$ confirmando la presencia de TiS_3 y, además, presenta una morfología (observada mediante SEM) con un gran número de aglomeraciones de nanocintas.

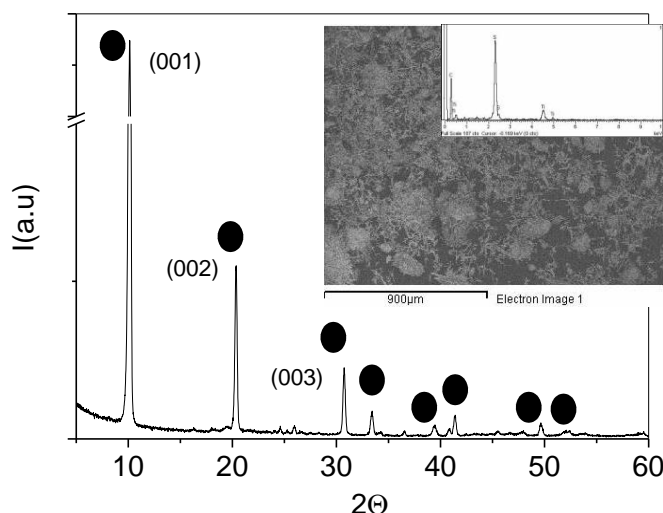


Fig. 4-1. Difractograma de XRD de la muestra sintetizada. La figura insertada muestra el espectro de EDX junto con la foto de SEM. Se indican los planos correspondientes a los picos de difracción más intensos. (•) Picos de difracción de la fase TiS_3 .

El análisis termogravimétrico del TiS_3 (Fig. 4-2) muestra la pérdida de masa del TiS_3 al calentarse desde temperatura ambiente (RT) hasta 650°C a un ritmo de calentamiento de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. El

compuesto pierde un ~24 % de masa con respecto a la masa inicial en el rango de temperaturas investigado. La descomposición comienza a partir de 300°C y revela dos eventos principales. Mientras el primero ocurre entre 300°C y 450°C (figura insertada en Fig. 4-2) y lleva asociado una pequeña pérdida de masa (~1 %), el segundo produce la pérdida mayoritaria de masa (~22 %) a un ritmo elevado, transcurriendo entre 500°C y 600°C. Finalmente, a temperaturas más altas (>600°C), el ritmo de pérdida de masa se reduce sustancialmente (~1 %) lo que sugiere el inicio de un nuevo evento de descomposición a dichas temperaturas.

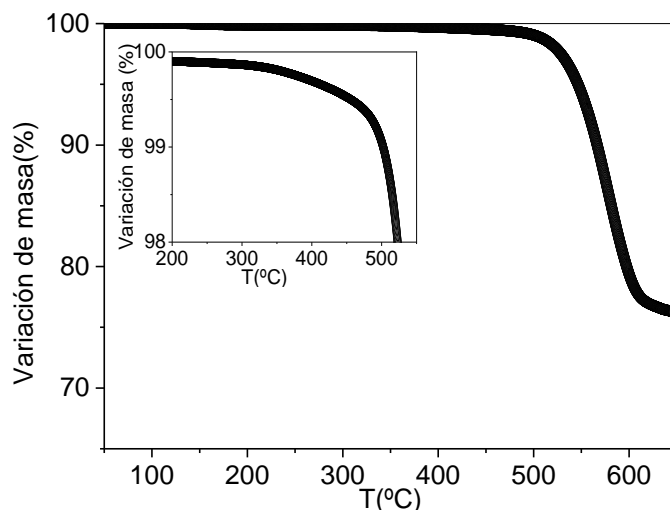


Fig. 4-2. Curva de termogravimetría del TiS₃. Ritmo de calentamiento: 20 °C·min⁻¹.

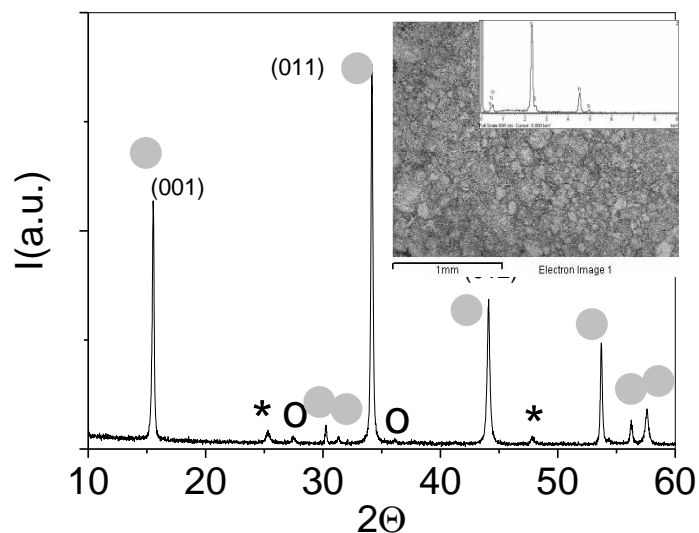


Fig. 4-3. Difractograma de XRD de la muestra después del tratamiento térmico. La figura insertada muestra el espectro de EDX junto con la imagen de SEM. Se muestran las tres fases cristalinas presentes en la muestra: TiS₂ (●), TiO₂ anatasa (*) y TiO₂ rutilo (o) y los planos de difracción de los picos más intensos de la fase disulfuro.

Después del tratamiento térmico la muestra ha cambiado sustancialmente. En primer lugar, en el patrón de difracción (Fig.4-3) no se observa ningún pico de difracción asociado a TiS₃ indicando que se ha descompuesto durante el tratamiento. Los picos de difracción más intensos pertenecen a una fase cristalina hexagonal (P-3m1) identificada como disulfuro de titanio (TiS₂). En lo que concierne al resto de picos de difracción, exhiben una baja intensidad y pertenecen a dos fases tetragonales de un mismo compuesto i.e. fases anatasa and rutilo del dióxido de titanio

(TiO_2). El análisis mediante EDX revela que la muestra tiene una estequiometría de $\text{S/Ti} = 1.9 \pm 0.1$ y $\text{O/Ti} = 2.0 \pm 0.2$ confirmando los datos estructurales. Se observa, por tanto, que el tratamiento térmico ha descompuesto TiS_3 en TiS_2 y pequeñas cantidades de TiO_2 . Finalmente, es importante remarcar que, a pesar de la desaparición del TiS_3 y de la aparición de TiS_2 y TiO_2 , la morfología inicial de nanocintas permanece inalterada como se aprecia en la figura 4-3.

Durante la descomposición térmica, se han detectado diferentes señales por Espectrometría de Masas (MS) que nos permiten obtener más información sobre el proceso de descomposición. En primer lugar, en la figura 4-4 se muestra la señal correspondiente a la $m/q = 32$ (relación masa-carga) la cual es atribuida a las trazas de oxígeno molecular (O_2) existente en la línea de argón. Se observa como la señal decrece suavemente con la temperatura, pero desde 300°C hasta 550°C , disminuye más deprisa, indicando que en ese rango de temperaturas hay un aumento del ritmo de consumo de oxígeno.

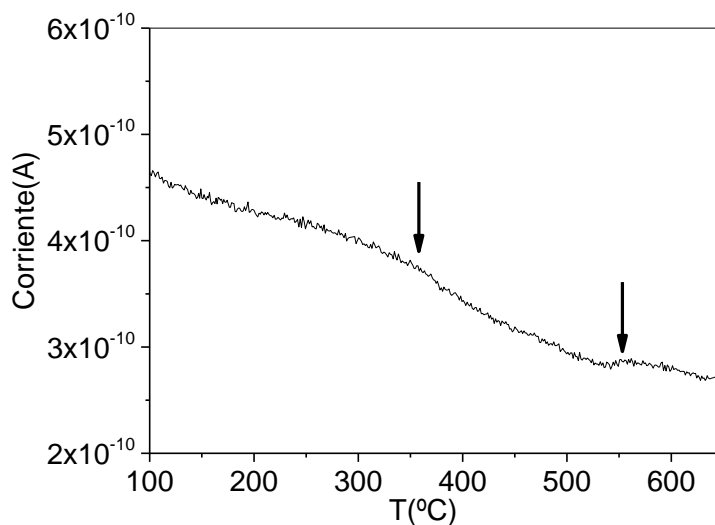


Fig. 4-4. Señal de O_2 observada mediante MS durante el proceso de descomposición. Las flechas indican la región dónde se detecta un aumento del consumo de oxígeno.

El resto de señales detectadas mediante MS se incluyen en la figura 4-5. Son las señales que corresponden a las relaciones m/q 34, 44, 48, 64 y 76. Todas las señales (excepto la correspondiente a la relación $m/q = 44$ que manifiesta solamente un pico a $T = 350^\circ\text{C}$), presentan un perfil similar mostrando dos picos de desorción de especies que coinciden en temperaturas con el primer y segundo evento (con intensidades máximas a $T = 425^\circ\text{C}$ y $T = 575^\circ\text{C}$, respectivamente) observados por termogravimetría y descritos en párrafos anteriores, lo que confirma que el proceso de descomposición ocurre en dos etapas.

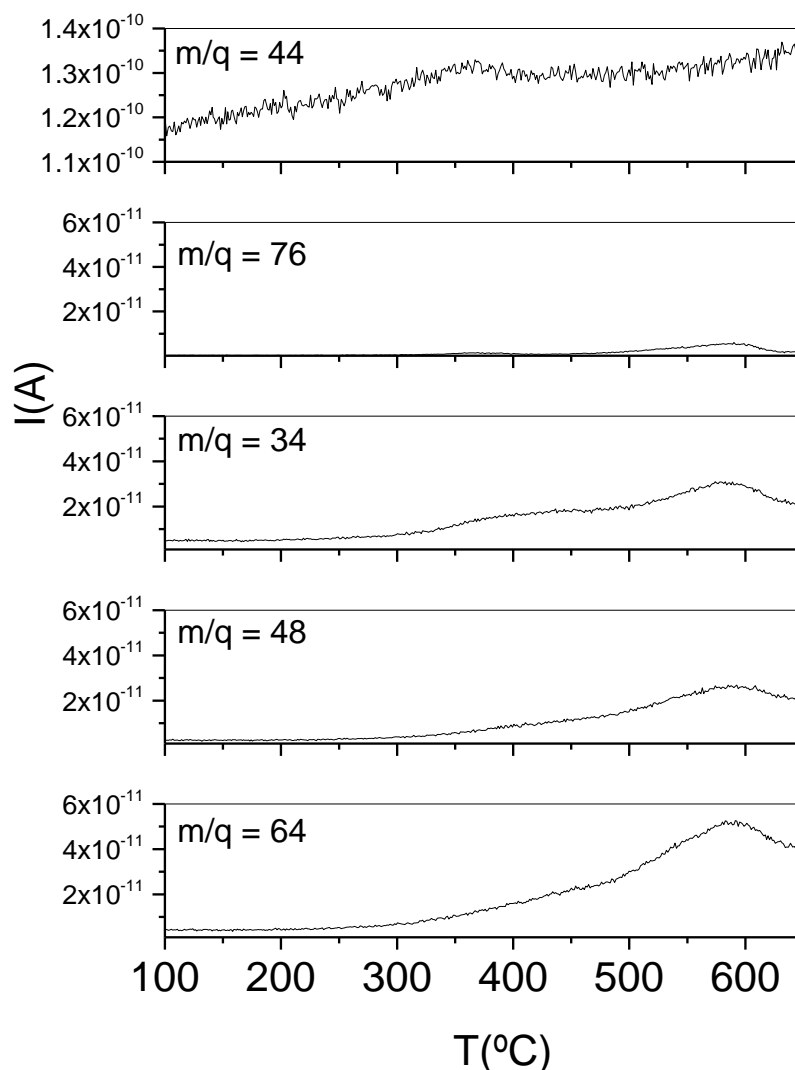


Fig. 4-5. Corriente iónica para valores m/q de 34, 44, 48, 64 y 76 detectadas mediante MS durante el proceso de descomposición de TiS₃.

Para identificar las diferentes especies detectadas durante la descomposición, es más útil mostrar los espectros obtenidos en su totalidad (desde $m/q = 20$ hasta 80) a las tres temperaturas dónde los eventos presentan las máximas intensidades. i.e. 350°C, 425°C y 575°C tal como se muestra en la figura 4-6. Se observa como las intensidades detectadas por Espectrometría de Masas (MS) aumentan con la temperatura indicando que hay una mayor cantidad de especies detectadas en el evento de alta temperatura (575°C). En primer lugar, el espectro de masas obtenido a 350°C (Fig. 4-6) muestra un único pico de baja intensidad que es atribuido al ion CO₂, sugiriendo una reacción de “limpieza” de la superficie entre el oxígeno y la contaminación con compuestos con carbono. Los espectros obtenidos a 425°C y 575°C son mucho más ricos y muy parecidos en cuanto a los picos que aparecen. En ambos se detectan tres grupos de picos alrededor de la $m/q = 33, 34, 48$ y 64. En principio, la relación 0.5:1 entre las intensidades de $m/q = 64$ y la 48 revela que la especie emitida es SO₂²⁹. De la misma manera, la relación de intensidades encontrada (0.4:1) entre la masa 33 y 34 indica que la especie detectada es H₂S²⁹. El resto de picos de segundo orden presentes en el espectro se atribuyen a efectos isotopológicos de estas especies²⁹.

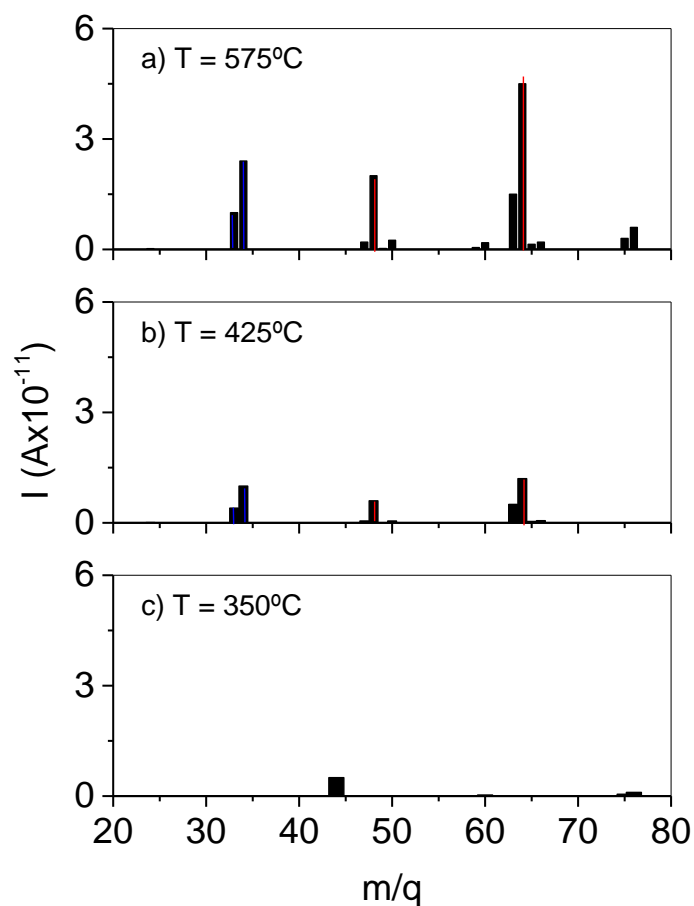


Fig. 4-6. Espectro obtenido desde la relación m/q 20 hasta 80 a una temperatura de (a) 350°C , (b) 425°C y (c) 575°C .

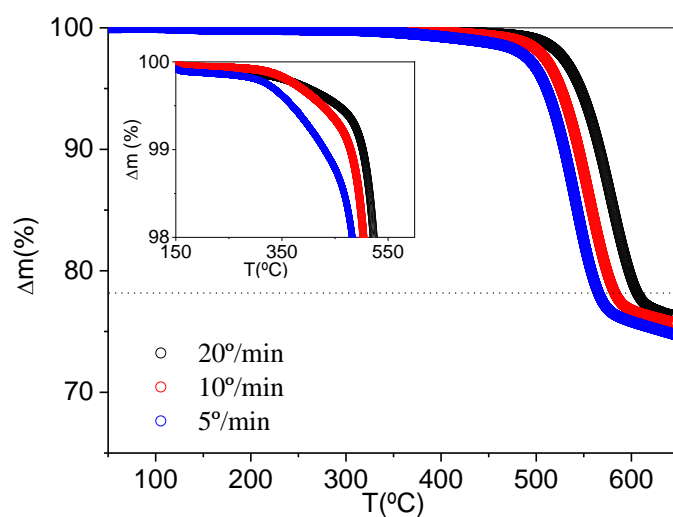


Fig. 4-7. Curvas de termogravimetría de TiS_3 obtenidas a diferentes ritmos. La figura insertada muestra en detalle el primer evento de proceso de descomposición.

Por último, para obtener información detallada de la cinética de los dos eventos, la energía aparente de activación (E_a) de estos eventos se ha calculado mediante el método no isotermo de Kissinger ³⁰. Con este objetivo, se han realizado curvas de termogravimetría con diferentes

ritmos de calentamiento que se muestran en la figura. 4-7 y, mediante la ecuación 4-1 se obtuvo E_a

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = A - \frac{E_a}{RT} \quad 4-1$$

Siendo T_p la temperatura de descomposición, β el ritmo de calentamiento, E_a la energía aparente de activación, $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ y T la temperatura.

La figura 4-8 muestra las energías aparentes de activación del primer y segundo evento, respectivamente, obtenidas de las pendientes de las gráficas de Kissinger. Mientras el primer evento muestra una energía de $145 \pm 35 \text{ kJ mol}^{-1}$ el segundo tiene una energía mayor, i.e. $198 \pm 27 \text{ kJ mol}^{-1}$.

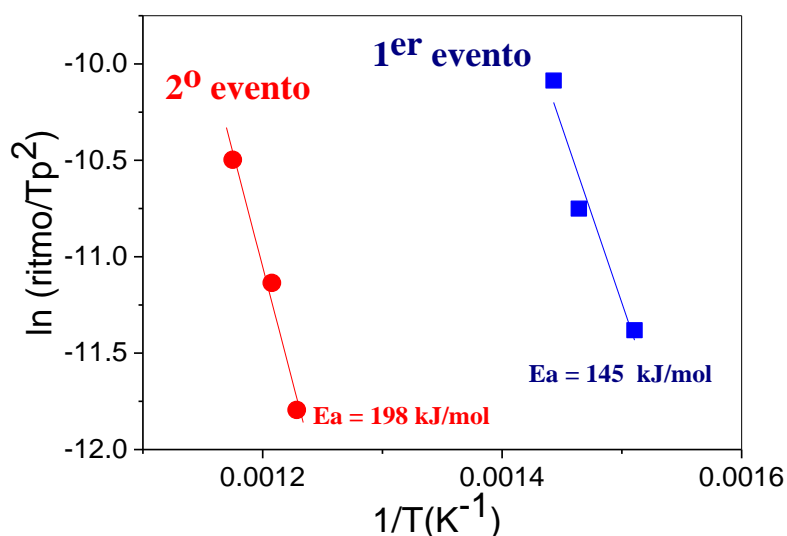


Fig. 4-8. Gráficas de Kissinger ³⁰ del primer y segundo evento que ocurren durante la descomposición. Energías de activación de ambos eventos.

4.2 Mecanismo de descomposición

Apenas existen datos detallados en la literatura que describan el proceso de descomposición térmica de los trisulfuros y en particular del TiS₃, siendo la mayoría de las publicaciones de los años 60. El trabajo original de Blitz et al. ¹³ muestra que el TiS₃ se descompone en torno a 500-600°C y fue obtenido mediante curvas de presión - composición. Mc. Taggart et al. ²⁵ muestra que la temperatura de descomposición de los tricalcogenuros aumenta con el tamaño del catión i.e. $T_{d\text{TiS}_3} \sim 550^\circ\text{C} < T_{d\text{ZrS}_3} \sim 700^\circ\text{C} < T_{d\text{HS}_3} \sim 800^\circ\text{C}$. Un análisis más detallado fue realizado por Haraldsen et al. ², mediante la obtención de las isotermas de presión-composición de diferentes trisulfuros, que revela que la descomposición lleva a la formación de sus respectivos disulfuros emitiendo azufre en una única reacción y sugiriendo que su estabilidad está ligada a la fuerza del enlace M-S que forman las nanocintas. En el caso particular del TiS₃, el diagrama de fases muestra que debe descomponerse en TiS₂ a $T = 632^\circ\text{C}$ y $P < 8.9 \text{ bar}$ ³¹. Esta ruta fue confirmada por Jeannin et al. ²⁶ y, aunque está siendo aprovechada durante los últimos años como método de síntesis de los disulfuros ³² sigue sin haber un análisis detallado sobre la termodinámica y la cinética de la reacción de descomposición.

Tal como se muestra anteriormente, la descomposición se produce en dos eventos principales con máximos en $T = 425^\circ\text{C}$ y 575°C precedidos de una primera reacción. La primera reacción ocurre a $\sim 350^\circ\text{C}$ en la que se emite principalmente CO₂. Su origen puede ser atribuido a la reacción del oxígeno con el TiS₃ (la figura 4-4 muestra como la señal de oxígeno detectada disminuye a partir de 350°C). Además, su baja intensidad sugiere que puede ser debida a la reacción del oxígeno con la contaminación superficial del TiS₃ i.e. compuestos que contienen carbón, los cuales están presentes habitualmente en la superficie de los sulfuros.

Posteriormente, al aumentar la temperatura, aparecen dos eventos que emiten los mismos productos (SO_2 y H_2S) pero con pérdidas de masa muy diferentes. Mientras el evento de baja temperatura lleva a que el TiS_3 apenas pierda un 1% de masa, el evento que ocurre a temperaturas más elevadas manifiesta una pérdida de una cantidad significativa de masa (22%).

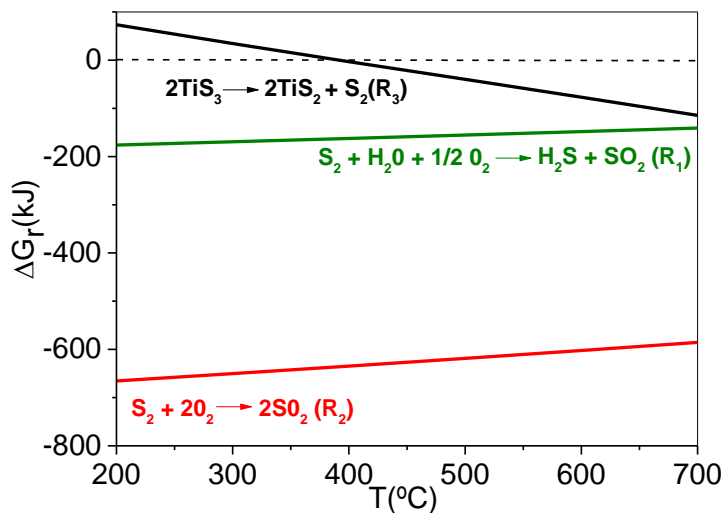


Fig. 4-9. Influencia de la temperatura en las energías de Gibbs de diferentes reacciones ³³.

Desde un punto de vista termodinámico, la reacción de descomposición térmica de TiS_3 a TiS_2 debería comenzar a partir de 400 $^{\circ}\text{C}$ (Fig.4-9_R₃) pero los datos de espectrometría de masas revelan que la temperatura a la cual se empieza a observar H_2S y SO_2 es ligeramente menor i.e. 325 $^{\circ}\text{C}$. Este hecho junto con la pequeña pérdida de masa del evento, sugiere la existencia de una reacción anterior a la descomposición directa hacia disulfuro. Tal como se ha observado con otros sulfuros ³⁴, es posible una reacción entre el TiS_3 y el oxígeno formando algún tipo de oxisulfuro de titanio ($\text{TiS}_{3-x}\text{O}_x$) siendo, posiblemente, un paso intermedio a la posible oxidación del TiS_3 . Esta reacción puede generar defectos en la red del TiS_3 y emitir azufre que reaccionará, en estado gaseoso, con el agua y el oxígeno residuales presentes en la termobalanza a través de dos reacciones que son termodinámicamente plausibles (Fig. 4-9_R₁ y R₂).

Para comprobar la influencia del oxígeno en la primera reacción, se realizó una medida de la estabilidad del TiS_3 en una atmósfera más rica en oxígeno. La curva de termogravimetría se muestra en la figura 4-10 y en ella aparecen claramente los dos eventos bien definidos. Se observa como el primer evento produce una mayor disminución de masa (~18%) que en el caso anterior, mientras que el segundo la reduce. Esto apoya la hipótesis de papel clave del oxígeno en la primera reacción tal como se había comentado. De hecho, el patrón de difracción de rayos X del TiS_3 una vez descompuesto (Fig.4-11) muestra las mismas fases que en el caso anterior (Fig.4-3) pero con picos de difracción de rayos X de las fases óxidos significativamente más intensos indicando una mayor cantidad de TiO_2 , lo cual confirma que el primer evento está relacionado con la formación de TiO_2 . El carácter lineal de este evento apunta a una reacción cuyo mecanismo está controlado por la reacción en la superficie.

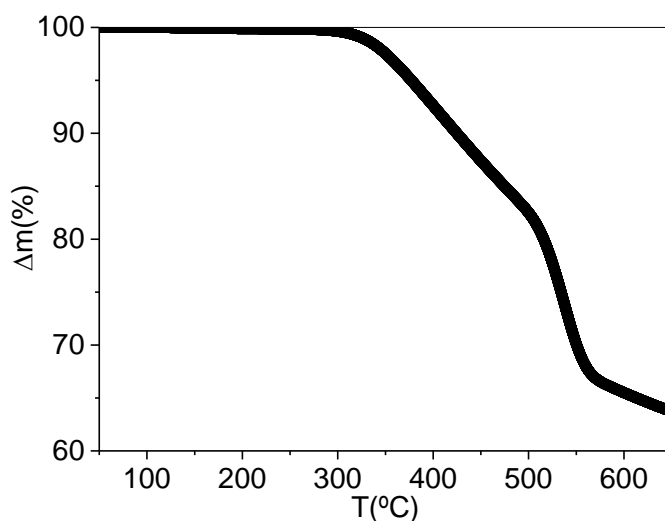


Fig. 4-10. Curva de termogravimetría de TiS₃ en atmósfera más rica en oxígeno.

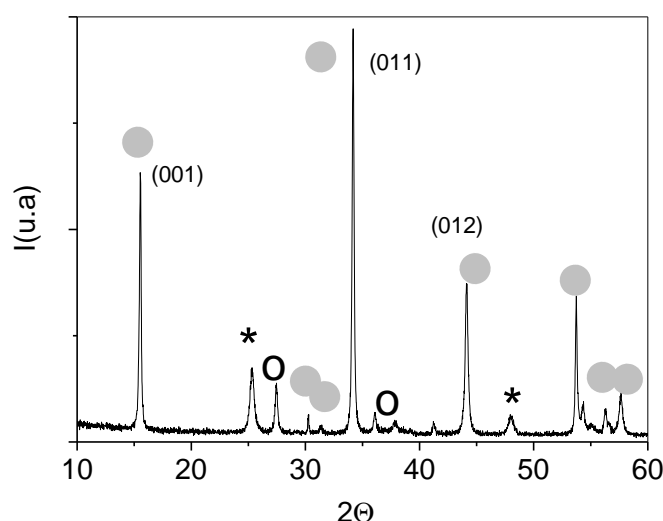


Fig. 4-11. Difractograma de XRD de la muestra después del tratamiento térmico en presencia de mayor cantidad de oxígeno. Se muestran las tres fases cristalinas presentes en la muestra: TiS₂ (●), TiO₂ anatasa (*) y TiO₂ rutilo (o) y los planos de difracción de los picos más intensos de la fase disulfuro.

El evento que se produce a temperaturas más elevadas ($\sim 575^{\circ}\text{C}$) produce una gran pérdida de masa (22%) que coincide con la esperada en una conversión total de TiS₃ a TiS₂, confirmando la descomposición. En este caso, la descomposición térmica del TiS₃ es termodinámicamente posible (Fig.4-9_R₃) y las especies H₂S y SO₂ aparecen debido a las dos reacciones en fase gas entre el azufre y el oxígeno y el agua citadas anteriormente (Fig.4-9_R₁ y R₂).

Finalmente, a temperaturas más altas, el TiS₂ se descompone en TiO₂ emitiendo azufre debido a la existencia de oxígeno, hecho ya corroborado en la literatura consultada³⁴. Un esquema global de la reacción de descomposición basada en los dos eventos propuestos se presenta en la figura 4-12.

En relación con la cinética de la descomposición, la energía de activación del proceso de descomposición del segundo evento es ~ 200 kJ/mol. No se han encontrado datos en la literatura sobre la energía de activación de la descomposición de otros trisulfuros. Solamente aparecen valores asociados a la descomposición térmica de algunos sulfuros iónicos (FeS₂, CoS₂, NiS₂,

CuS)³⁵. Los valores ($240 \text{ kJ/mol} < E_a < 300 \text{ kJ/mol}$) son similares al obtenido en TiS_3 , lo que sugiere que el mismo mecanismo que controla el proceso de descomposición de los sulfuros debe controlar la del TiS_3 (nucleación de la nueva fase, difusión de azufre, reacción en la interfase), lo que apoya que la descomposición del TiS_3 es de origen térmico. Por último, para discernir el mecanismo de control, se utiliza la teoría de reacciones sólido gas que revela que la descomposición está controlado por un mecanismo de nucleación y crecimiento de TiS_2 (Apéndice III). Este mecanismo aparece habitualmente en la descomposición de sulfuros³⁵.

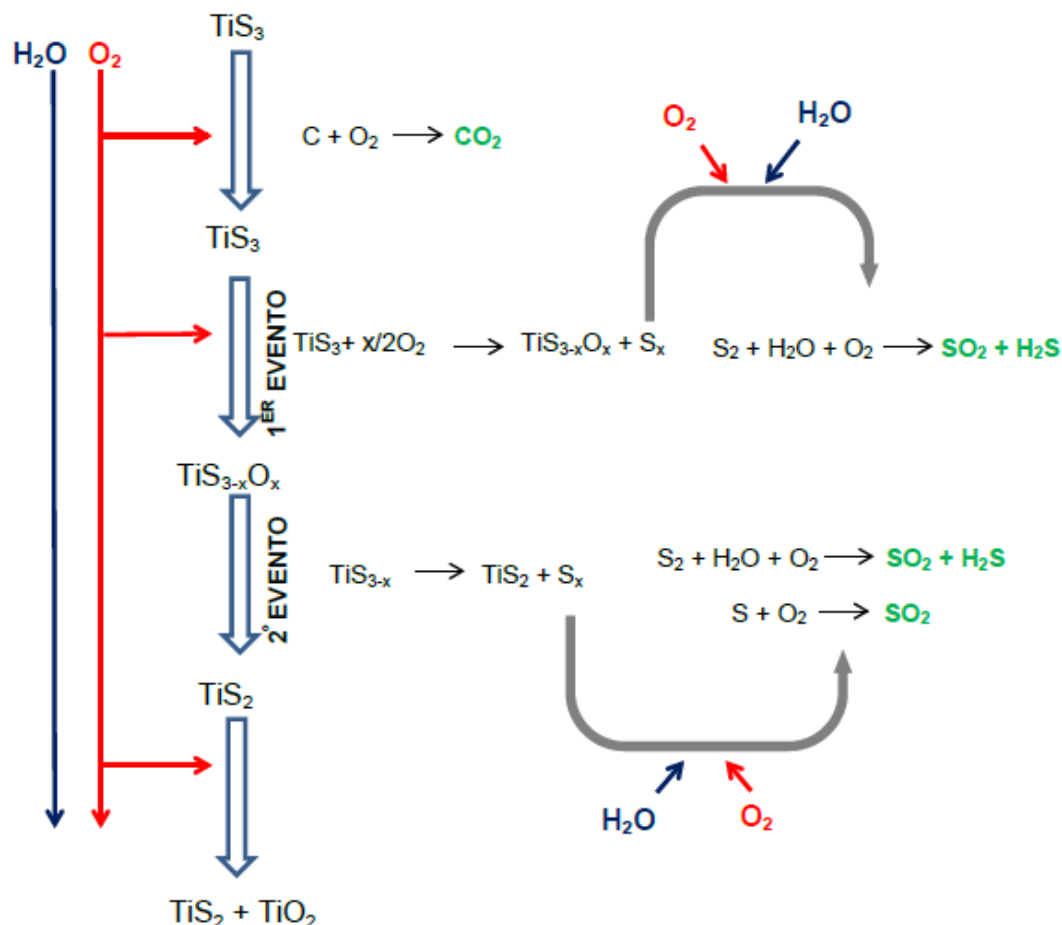


Fig. 4-12. Esquema de la reacción de descomposición. Los productos detectados por espectrometría de masas se marcan en verde.

5 MECANISMO DE FORMACIÓN DEL TRISULFURO DE TITANIO. INFLUENCIA DEL TIEMPO Y LA TEMPERATURA DE SULFURACIÓN. ASPECTOS TERMODINÁMICOS.

5.1 Mecanismo de formación.

Es conocido que la formación de morfologías como son nanohilos, nanocintas, u otras nanoestructuras, puede ser explicada por diferentes mecanismos tales como vapor – líquido - sólido (VLS), solución - líquido - sólido (SLS), crecimiento asistido de óxidos (OS), etc.³⁶. En el caso del TiS₃, al no haberse empleado un catalizador en el proceso de sulfuración y, en consecuencia, no haberse observado ninguna otra especie en el extremo de las nanocintas, se puede descartar el mecanismo VLS³⁶. De hecho tal como se describió en el apartado 1 del presente capítulo, los pocos trabajos experimentales realizados^{7, 17} apuntan a la existencia de una especie gaseosa que se transporta hasta el lugar donde se generan las nanocintas. Esto es, un crecimiento vapor – sólido (VS)³⁷. Este tipo de crecimiento fue propuesto originariamente por Burton et al.³⁸ y elaborado con más detalle por Sears et al.³⁹ a mediados del siglo pasado. Desde entonces diversos materiales se han sintetizado con morfologías de escala nanométrica como nanohilos de estaño⁴⁰, y de óxido de zinc⁴¹ así como diversos sulfuros (GaS⁴², ZnS⁴³).

Una de las maneras de identificar este tipo de crecimiento es observar la forma característica que presentan los extremos de las nanoestructuras i.e. terminaciones en punta. Esto es debido, fundamentalmente, a que las moléculas de la especie gaseosa tienen más posibilidad de adherirse en el centro de dicha nanoestructura que en sus extremos, debido a razones energéticas.

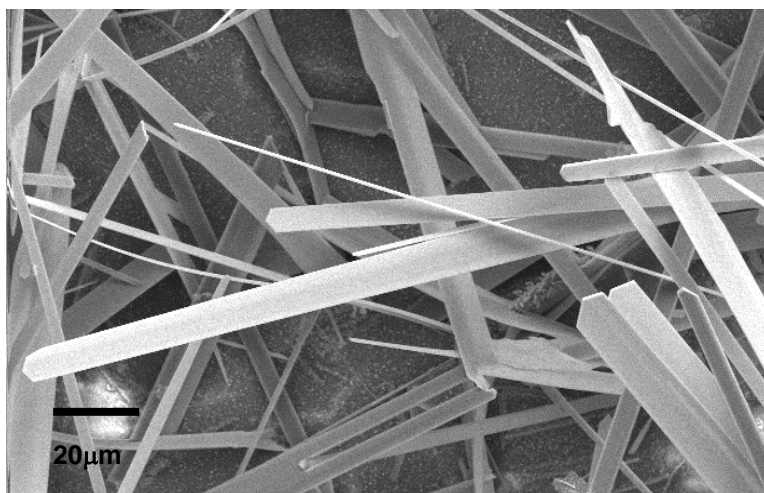


Fig. 5-1. Detalle de los extremos de las nanocintas de TiS₃ formado a 550°C durante 1 hora. Se puede observar las terminaciones en punta.

En nuestro caso, las nanocintas de TiS₃ observadas muestran este patrón anteriormente descrito, independientemente de la temperatura de síntesis empleada, tal como se muestra en la figura 5-1, lo que apoya el crecimiento mediante el mecanismo VS. En este mecanismo, la dirección de crecimiento preferencial viene determinada por una competición entre las velocidades de crecimiento de los diferentes planos cristalográficos. Por lo tanto los planos con mayor energía superficial libre deberían ser más inestables (i.e. más reactivos) y por lo tanto se debería observar un crecimiento preferencial de dichas superficies.

$$G_{hkl} = \mu_i \cdot n_{hkl} \quad 5-1$$

La energía superficial viene dada por la ecuación 5-1 donde μ es el potencial químico de la especie vapor y n_{hkl} es el número de átomos en el plano (hkl). En el trisulfuro de titanio, el número más elevado de átomos por unidad de área (0.09 at·Å⁻²) de la celda se produce en el plano (010) por lo que se espera una velocidad de crecimiento mayor en este plano. El plano corresponde a la dirección cristalográfica b lo que se confirma tanto desde el punto de vista estructural (los difractogramas de XRD muestran que el pico de difracción correspondiente al plano (001) es muy intenso), como desde el punto de vista morfológico (la dirección de crecimiento de las nanocintas sigue el eje b , tal como se mostró en el apartado 1).

Sin embargo, el mecanismo VS también requiere la existencia de una especie gaseosa i.e. transporte de masa. Tal como apuntan los trabajos descritos en el apartado 1, los distintos autores no han podido todavía identificar la especie gaseosa responsable del inicio de dicho mecanismo. Así, varios trabajos ^{7, 17} han sugerido la existencia de una especie gaseosa TiS_x (con $x < 3$) que reacciona con el azufre formando $TiS_3(g)$ (comenzando el crecimiento VS), pero no se han encontrado cálculos o pruebas experimentales identificando dicha especie, y en consecuencia no se ha establecido un mecanismo de formación detallado. Además casi todos los experimentos se han realizado a una única temperatura de sulfuración de titanio en polvo, basándose en elevados gradientes de temperatura a lo largo de la ampolla de reacción ($>100^\circ C$), y se analiza únicamente el producto resultante del transporte en el lado de temperatura más baja. Esto imposibilita estudiar en detalle el inicio de la reacción así como el control preciso de su temperatura y presión pudiendo incluso aparecer fases no deseadas.

Para poder investigar detalladamente este mecanismo, se ha estudiado la influencia del tiempo en el proceso de sulfuración de películas de titanio a diferentes temperaturas de sulfuración T_s , según el método descrito en el apartado 2. En este método se evitan gradientes de temperatura elevados ($<30^\circ C$) analizando la formación en la propia fuente de titanio i.e. la película delgada. Los resultados obtenidos se han analizado por diferentes técnicas (XRD, EDX/SEM, FEG, Perfilómetro, Raman, etc.).

En la figura 5-2 se presenta la influencia del tiempo de sulfuración en la relación estequiométrica S/Ti final, a varias temperaturas de sulfuración. El proceso de formación de TiS_3 tarda solamente 30 minutos en las muestras preparadas a $550^\circ C$, mientras aquellas sulfuradas a temperaturas de $350^\circ C$ necesitan tiempos superiores a 2 semanas. Todas las curvas presentan una forma sigmoïdal revelando la existencia de dos etapas diferentes: (i) etapa de iniciación con valores de $S/Ti < 0.2$, y (ii) etapa de sulfuración donde se alcanzan valores de S/Ti de 3.1 ± 0.1 que corresponden a la estequiometría del TiS_3 . Tanto los tiempos de la etapa de iniciación como los de la etapa de sulfuración dependen de la temperatura. Así en la película obtenida a $450^\circ C$ la etapa inicial ocurre en 10 horas y la de sulfuración en 5 horas, mientras que en la película obtenida a $350^\circ C$ la iniciación ocurre en 160 horas y la sulfuración en aproximadamente de 100 horas.

En esta transformación no aparecen fases cristalinas intermedias, apareciendo únicamente Ti o Ti_xO ($x > 3$) y TiS_3 de tal manera que los puntos intermedios de las curvas corresponde a la coexistencia de dichas fases. La figura 5-3 muestra un difractograma de XRD de una película con coexistencia de ambas fases. Esta transformación sin aparición de fases intermedias está de acuerdo con un mecanismo basado en VS.

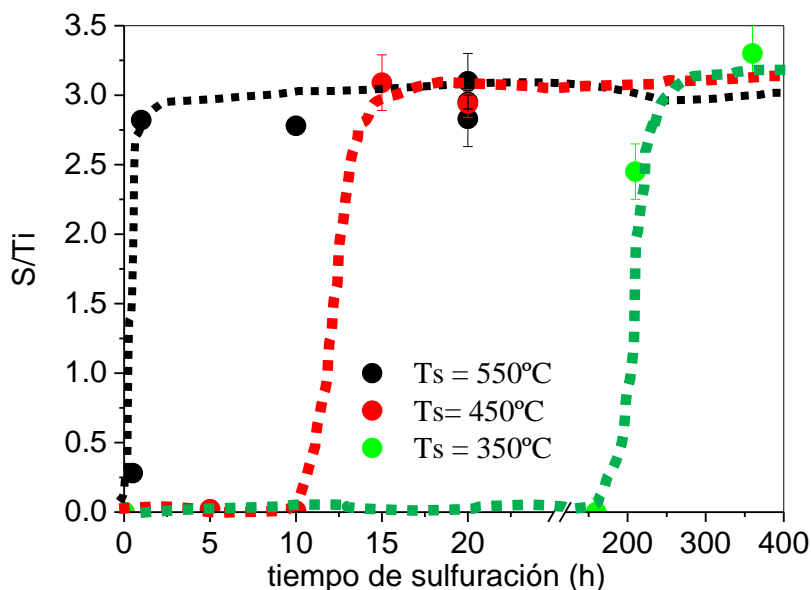


Fig. 5-2. Influencia del tiempo de sulfuración en la estequiometría de las películas de titanio sulfuradas. Películas sulfuradas a $350^\circ C$, $450^\circ C$ y $550^\circ C$ respectivamente.

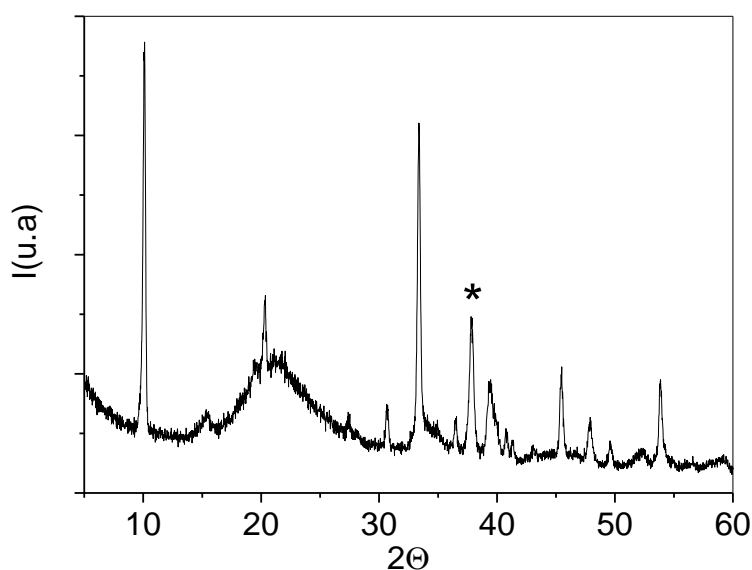


Fig. 5-3. Difractograma de XRD de película de Ti sulfurada a 350°C durante 220h. Se detectan dos fases cristalinas: Ti_2O_3 (*) y TiS_3 (resto de picos de difracción).

La existencia solamente de dos fases resultantes del proceso de sulfuración, se ve corroborado por el comportamiento observado de las propiedades de transporte con la temperatura y el tiempo de sulfuración. Las figuras 5-4 y 5-5 muestran la evolución del coeficiente Seebeck y de la resistencia, respectivamente, en función de la temperatura y del tiempo de sulfuración. Los valores obtenidos tanto de resistencia como de coeficiente Seebeck son similares a los mencionados en apartados anteriores y muestran la transición desde un comportamiento metálico a semiconductor sin encontrar estados intermedios.

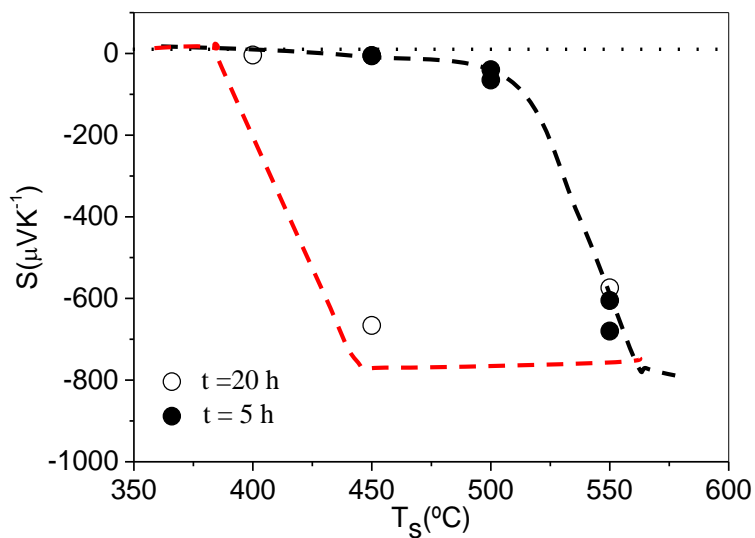


Fig. 5-4. Influencia de la temperatura en el coeficiente Seebeck de las muestras de titanio sulfuradas a distintos tiempos.

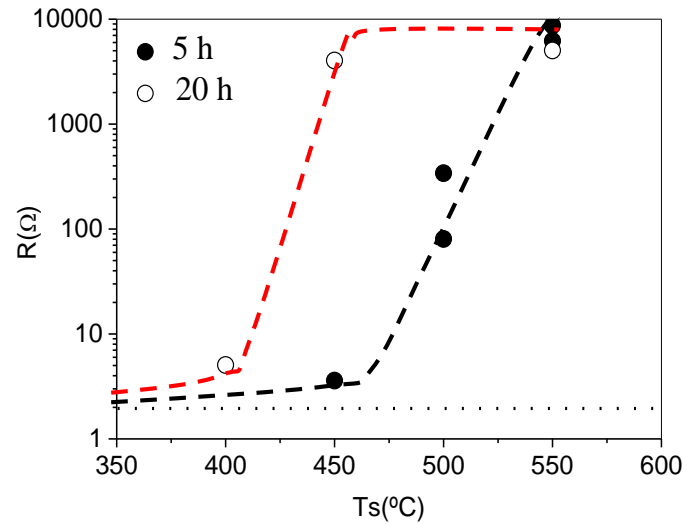


Fig. 5-5. Influencia de la temperatura en la resistencia de las muestras de titanio sulfuradas a distintos tiempos.

Con el objetivo de investigar en detalle el mecanismo de formación del TiS_3 , se ha realizado un análisis detallado de las dos etapas citadas anteriormente.

5.1.1 Etapa de iniciación.

En esta etapa se empieza a observar una transformación tanto estructural como morfológica. En lo que concierne a la transformación estructural, el difractograma de XRD (Fig. 5-6) muestra un leve desplazamiento hacia ángulos menores de los picos de difracción del titanio indicando un incremento del volumen de celda comparado con los obtenidos en una lámina de titanio metálico.

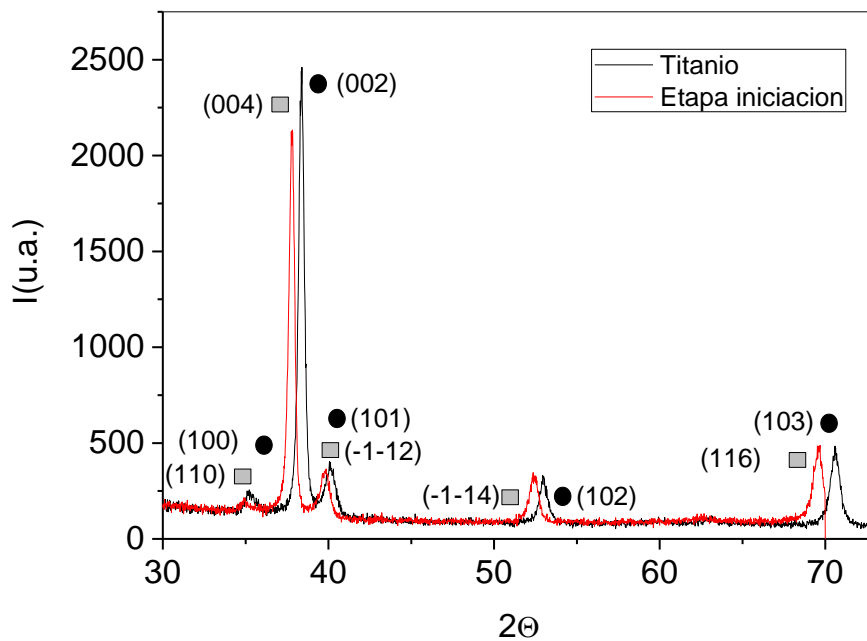


Fig. 5-6. Comparación de difractograma de titanio (●) con titanio sulfurándose en etapa de iniciación (■).

En la figura 5-6 se observa una comparación del difractograma del titanio de partida (hexagonal perteneciente al grupo espacial $P6_3/mmc$ JCPDS-ICDD-00-001-1198), con el difractograma obtenido en una película en etapa de iniciación, donde se observa una coincidencia con el correspondiente a la fase de óxido de titanio con baja concentración de oxígeno, por ejemplo Ti_6O con cristalización también hexagonal y perteneciente al grupo espacial $P3_1c$ (JCPDS-ICDD-

01-072-1471). Así, el desplazamiento de los picos a ángulos menores es debido al aumento de volumen por la entrada de oxígeno en la estructura cristalina. Este aumento de volumen no es debido al azufre ya que el contenido de azufre atómico de las películas analizado en EDX es prácticamente despreciable ($S < 0.7\%$ at)

Este comportamiento sugiere una difusión del oxígeno en la película de titanio durante la etapa de iniciación. De hecho se detecta un ligero aumento de oxígeno en las láminas mediante EDX, y se observa también un cambio en el coeficiente Seebeck de la película que lleva a valores negativos ($S \sim -3 \mu\text{VK}^{-1}$), por lo que se confirma la transformación de la película. La procedencia del oxígeno puede explicarse por la existencia de una capa de óxido superficial de TiO_2 sobre el titanio, como se ha observado en trabajos realizados con titanio en volumen ⁴⁴ o por la atmósfera residual existente en la ampolla de sulfuración.

Respecto a la morfología, las imágenes de FEG de la figura 5-7 muestran claramente el aumento de rugosidad de la película con respecto a la original de titanio (Fig.2-2) apoyando que está transcurriendo una reacción en la película. Se observa, además que la rugosidad de dichas películas aumenta con la temperatura de sulfuración (Fig. 5-8). Mientras a temperaturas bajas de sulfuración la rugosidad tiene valores de $\sim 60 \text{ \AA}$, aparecen valores de rugosidad superior ($\sim 100 \text{ \AA}$) a más altas temperaturas, lo que apunta a la influencia de la temperatura en la etapas de iniciación.

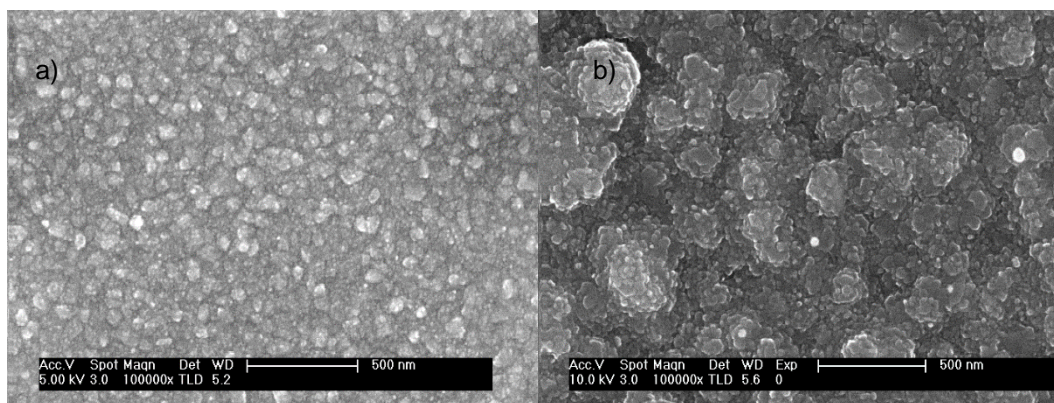


Fig. 5-7. Imágenes de FEG de película de titanio en la etapa de iniciación en sulfuraciones a 5 horas en temperatura a) $T_s=400^\circ\text{C}$ y b) $T_s= 450^\circ\text{C}$.

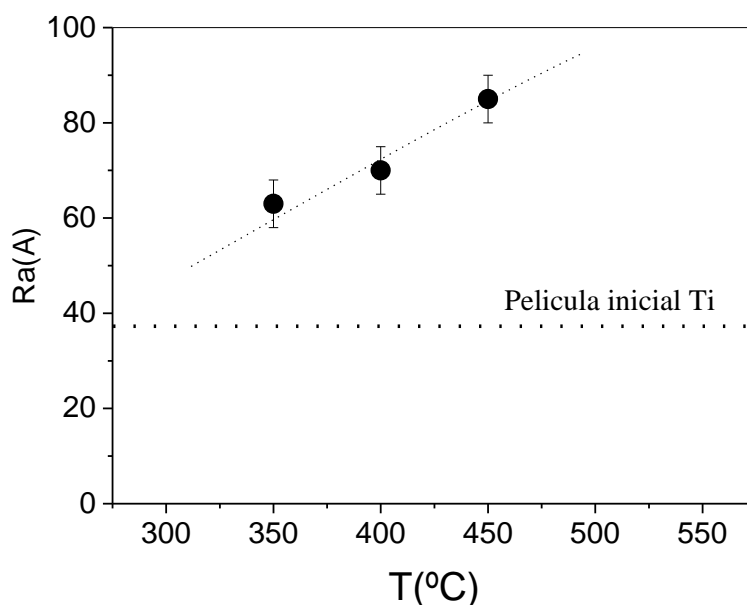


Fig. 5-8. Rugosidad de películas de titanio en etapa de iniciación a diferentes temperaturas de sulfuración.

En la figura 5-9 se observa una comparación de los difractogramas de películas de titanio sulfuradas a 400°C y 450°C durante la etapa de iniciación. Se observa que el desplazamiento de los picos de difracción hacia ángulos menores se incrementa con la temperatura de sulfuración, lo que sugiere una mayor concentración de oxígeno en la película de mayor temperatura. De hecho se pueden identificar esos difractogramas con dos fases de Ti-O con diferente concentración de oxígeno, Ti_6O a 400°C y Ti_3O a 450°C indicando que la reacción de oxígeno con el titanio aumenta con la temperatura. La cristalización del Ti_3O es también hexagonal perteneciente al grupo espacial P31c (JCPDS-ICDD-01-072-1806).

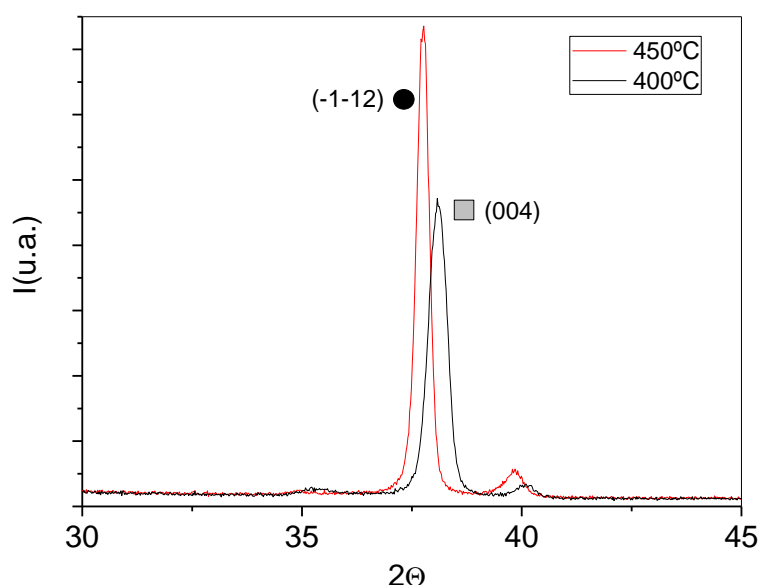


Fig. 5-9. Comparación de difractograma de titanio sulfurándose en la etapa de iniciación a $T_s = 450^\circ\text{C}$ (●) o a $T_s = 400^\circ\text{C}$ (■).

5.1.2 Etapa de sulfuración

Para explicar el inicio de esta etapa es necesario conocer cómo reacciona el azufre con los metales. Es comúnmente aceptado que mientras en metales como son cobre, níquel, hierro y cobalto la sulfuración está gobernada por la migración de vacantes catiónicas a través de un proceso capa a capa (como por ejemplo lo observado en la formación de la pirita⁴⁵), en metales con valencias altas (+4, +5) como es el titanio, el mecanismo viene dado por la migración de una vacante aniónica. Los trabajos experimentales realizados sobre titanio policristalino en volumen apoyan este mecanismo mostrando que el azufre ocupa posiciones de oxígeno solo cuando éste abandona lugares disponibles (una vez que el óxido está disuelto en el interior del volumen) y que ese proceso tiene una energía de activación de 120-160 kJmol^{-1} ⁴⁶.

La energía aparente de activación del proceso de iniciación se ha obtenido (Fig. 5-10) suponiendo un proceso tipo Arrhenius ($t = Ae^{-E_a/RT}$ con t = tiempo de la etapa de iniciación, E_a = Energía aparente de activación, T = temperatura de sulfuración, A = constante y $R = 8.31 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$) y se ha obtenido un valor de 150 kJmol^{-1} que es similar al anteriormente citado, lo que apoya la existencia de un fenómeno de difusión de azufre en el titanio mediante la migración de vacantes aniónicas durante esta etapa inicial.

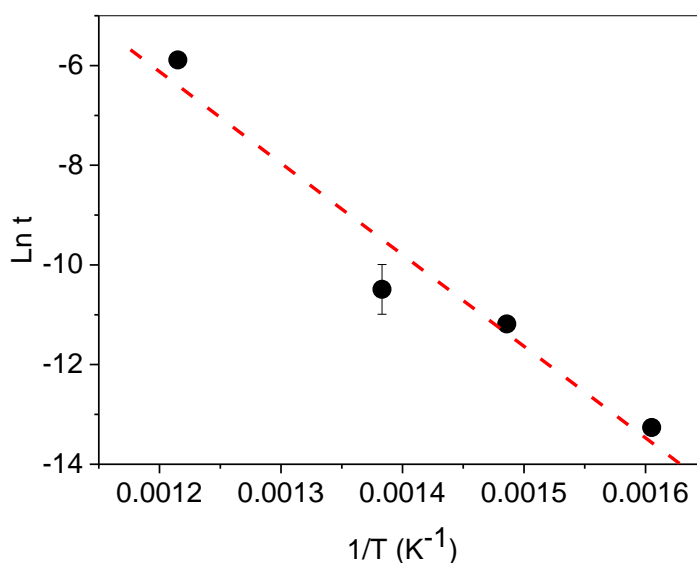


Fig. 5-10. Energía de activación aparente de la etapa de iniciación.

Una vez el azufre se difunde se necesita conocer cómo se forman las diferentes morfologías de TiS_3 . Por lo tanto, para investigar en detalle el proceso de sulfuración, se selecciona una película cuyo patrón de difracción de rayos X, permita distinguir el trisulfuro de titanio pero que en su mayoría este formada por óxidos de titanio Ti_xO_y , para asegurarse que el inicio de la sulfuración se ha producido, pero que no ha afectado a la totalidad de la muestra. En la figura 5-11 se observa el difractograma de XRD donde se manifiestan solamente dos fases cristalinas, siendo la fase predominante la correspondiente a los planos (004) y (-1-12) de Ti_3O_5 (JCPDS-ICDD-01-072-1806) observada en el final del proceso de iniciación, y la otra fase con picos de difracción de poca intensidad correspondientes a los planos (001) y (012) de TiS_3 (JCPDS-ICDD-00-015-0783), lo que confirma el inicio de la etapa de sulfuración. Esta película además se analiza globalmente por EDX y muestra una la relación estequiométrica $\text{S/Ti} \sim 0.15$ por lo que es posible asegurar que la sulfuración se encuentra en un estado muy inicial. La película exhibe un coeficiente Seebeck de $S \sim -5 \mu\text{VK}^{-1}$ lo que también confirma que el proceso de sulfuración se encuentra en una etapa inicial.

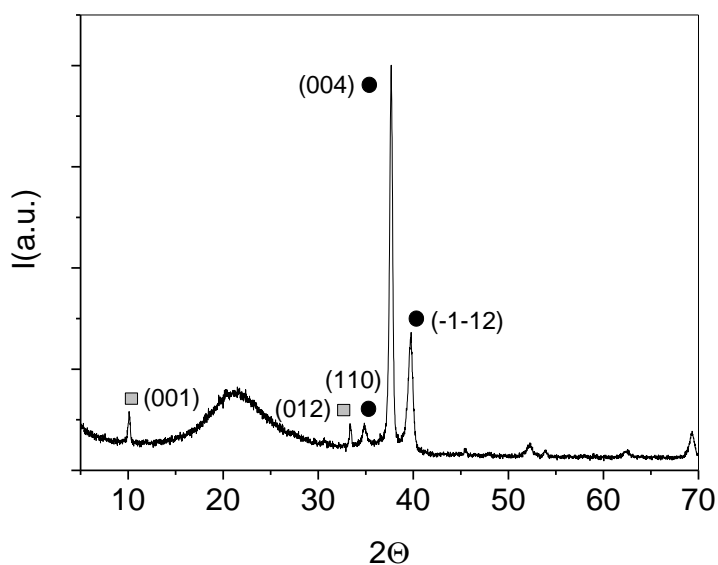


Fig. 5-11. Difractograma de película de titanio sulfurada en inicio de etapa de sulfuración mostrando dos fases (●) Ti_3O_5 y (■) TiS_3 .

La imagen de su superficie obtenida mediante microscopia FEG (Fig. 5-12) presenta diferentes morfologías en la superficie que sugieren distintas etapas del proceso de sulfuración en la película, de las cuales se puede extraer información para intentar proponer una hipótesis de la formación de TiS_3 . En la imagen se observan nanocintas y abanicos a lo largo de la superficie que parece tener una morfología inalterada.

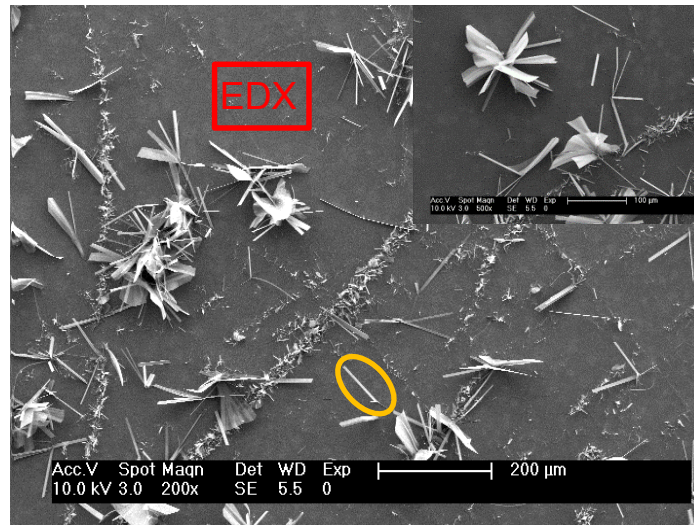


Fig. 5-12. Imagen FEG de una película de titanio durante el proceso de sulfuración (x200). La imagen insertada está realizada a 500 aumentos. Se muestra en la figura la zona de análisis EDX local y los análisis de micro-Raman sobre un hilo que aparecen en el texto.

Se ha realizado un análisis composicional EDX de la superficie de la muestra en un área de $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$, siendo la relación estequiométrica encontrada $\text{S/Ti} = 0.4 \pm 0.2$ lo que indica la escasa presencia de azufre en la misma y confirmando la relación obtenida en áreas mayores. Las morfologías tales como los abanicos y las nanocintas se analizan mediante micro-Raman. El espectro Raman correspondiente se muestra en la figura 5-13 y presenta picos de desplazamiento Raman en las posiciones 175, 300, 370, y 557 cm^{-1} coincidentes con los picos de TiS_3 publicados en la escasa bibliografía existente ²¹ corroborando la existencia de TiS_3 en la muestra.

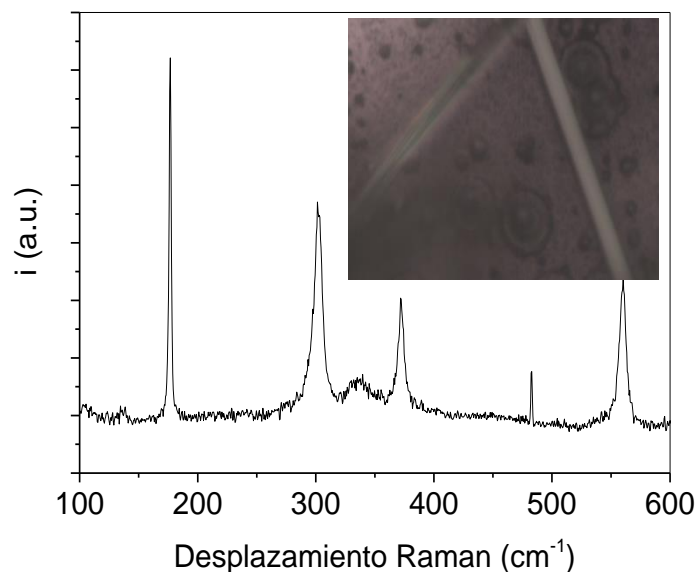


Fig. 5-13. Espectro de micro-Raman de una nanocinta. La nanocinta analizada aparece en la imagen óptica insertada (x50).

Sin embargo, un análisis más detallado de la superficie inalterada (mediante FEG) revela regiones con diferentes morfologías (Fig. 5-14 a, b, c y d). Así, se observa que en la película existe tanto material no alterado, como abultamientos de dicho material (Fig. 5-14 a), roturas o grietas en dichos abultamientos (Fig. 5-14 b y c), y existencia de nanocintas de diferentes dimensiones tanto en zonas inalteradas (Fig. 5-14 d) como en zonas con roturas (Fig. 5-14 a). Este conjunto de morfologías tienen dimensiones en torno a la micra y se observa habitualmente al inicio del proceso de sulfuración en todas películas (independientemente de la temperatura).

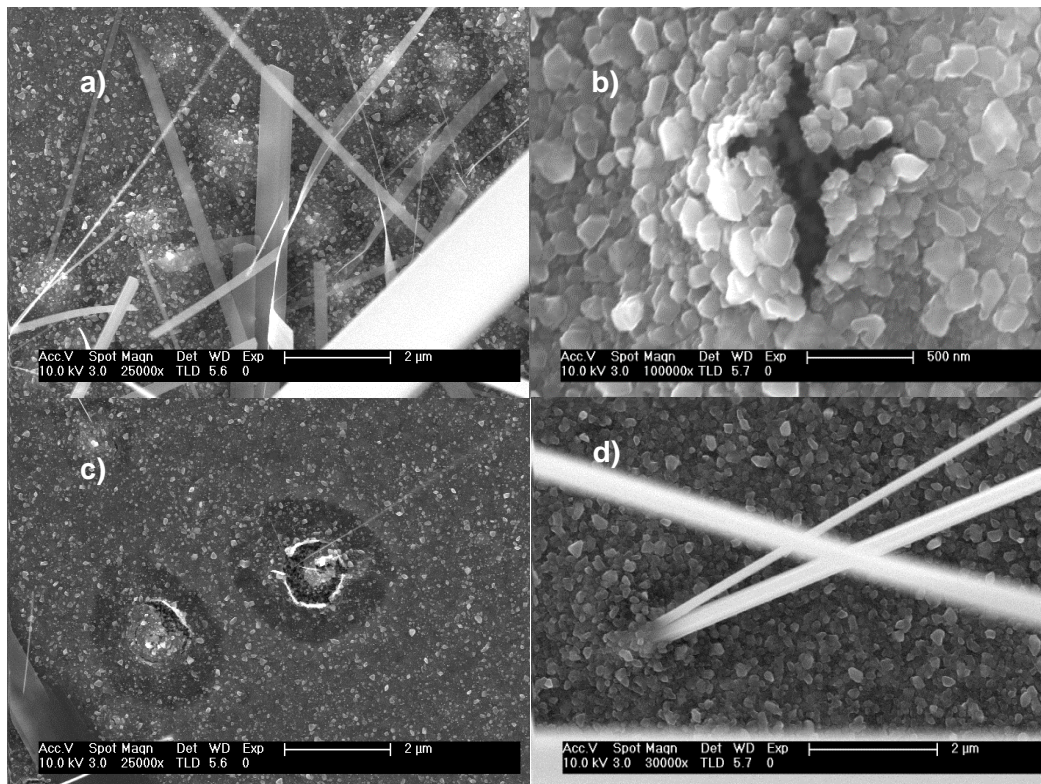


Fig. 5-14. Imágenes de FEG de película de titanio en inicio de etapa de sulfuración a) x25k, b) x100k, c) x25k y d) x50k

Es importante remarcar la detección de abultamientos y de sus roturas en la película. Este tipo de morfología sugiere que se ha producido la formación de una especie gaseosa y su posterior liberación mediante la rotura de la película lo que apoya el mecanismo VS. La formación de un gas en el interior de un sólido creando este tipo de fracturas a través de las cuales se libera es común en el campo del almacenamiento de hidrógeno dónde es bien conocido el fenómeno de formación de gas metano en el interior de aceros cuando reacciona el hidrógeno con el carbono atómico, lo que lleva a la formación de burbujas, que producen una rotura de la superficie, formando grietas, liberando dicho gas y fragilizando el material ⁴⁷.

Para obtener información más detallada del proceso se analiza composicionalmente las formaciones tales como abultamientos y roturas mediante EDX. Para ello se escoge una zona donde aparece una rotura principal de gran tamaño (~50 μm) rodeada de pequeñas roturas y abultamientos, lo que lo hace ideal para estudiar el proceso de formación de la especie gaseosa desde un punto de vista morfológico y composicional. La figura 5-15 corresponde a la imagen de SEM de esa región lo que permite distinguir su morfología superficial. La morfología particular (tipo “volcán”) que exhibe la rotura principal, indica que solamente pudo haber sido causado por un proceso brusco y rápido capaz de expulsar una gran cantidad de masa i.e. mediante la generación de una especie gaseosa en el interior de la película y su emisión al exterior rompiendo la superficie de la película.

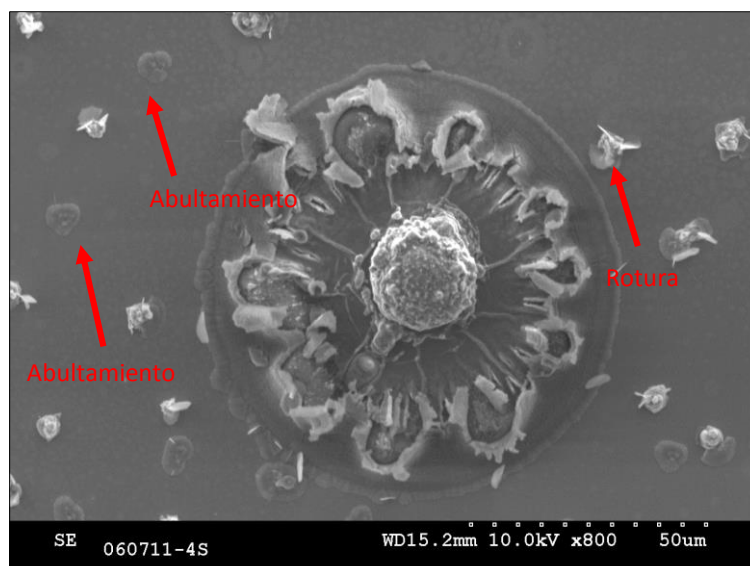


Fig. 5-15. Imagen de SEM (SE – electrones secundarios) de la superficie de una película de Ti sulfurada a 450°C, 1h (x800).

Para conocer el tipo de compuesto que forma las diferentes singularidades observadas en la imagen 5-15, se realiza una imagen con electrones retrodispersados (BSE) (Fig. 5-16) y un análisis químico mediante EDX en varios puntos designados desde A₁ hasta A₄. En la rotura principal se observa que en su centro (A₁) tiene una relación estequiométrica S/Ti de 0.06 ± 0.05 indicando que casi todo el material es titanio y que la mayor parte del azufre debe haber sido expulsado de la película. Según nos alejamos del centro de la rotura la cantidad de azufre aumenta muy ligeramente (A₂ tiene una relación S/Ti ~ 0.18) hasta llegar cerca del borde de la rotura (A₃) dónde la señal de titanio y de azufre es muy baja y solamente hay señal debido al oxígeno y al silicio proveniente del sustrato de vidrio indicando que el proceso lleva involucrado una expulsión de masa.

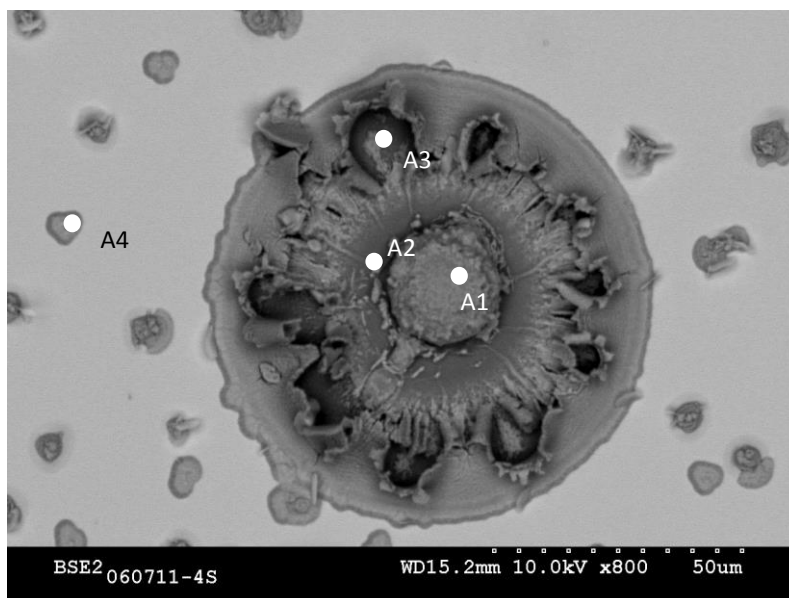


Fig. 5-16. Imagen de SEM (BSE- electrones retrodispersados) x800 de una lámina de Ti sulfurada a 450°C durante 1 hora, en región central de lámina.

Los análisis comentados en el anterior párrafo han sido realizados sobre una rotura de gran tamaño que permite obtener mucha información de las diversas zonas de la misma, pero para explicar la formación del trisulfuro es más interesante estudiar los abultamientos de menor tamaño, que se repiten cubriendo toda la muestra y que indican el paso anterior a la creación de esas roturas. Un análisis mediante EDX (punto A₄) revela una relación estequiométrica de S/Ti ~ 1.25 lo que sugiere que el compuesto previo a la fase gaseosa debe tener al menos ese valor de

estequiometría i.e. TiS_x con $x > 1.25$. Estos abultamientos se han analizado por micro-Raman (Fig. 5-17) presentando tres picos de $\sim 230\text{ cm}^{-1}$, $\sim 334\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 370\text{ cm}^{-1}$. Después de una búsqueda exhaustiva de espectros Raman tabulados pertenecientes al diagrama de fases Ti-S no se ha podido identificar el compuesto aunque los espectros más parecidos apuntan a fases TiS_x con $x < 1.5$. Finalmente, el análisis del resto de la superficie, donde se encuentran enmarcadas tanto las roturas como los abultamientos, revela la existencia de titanio con una menor concentración de azufre.

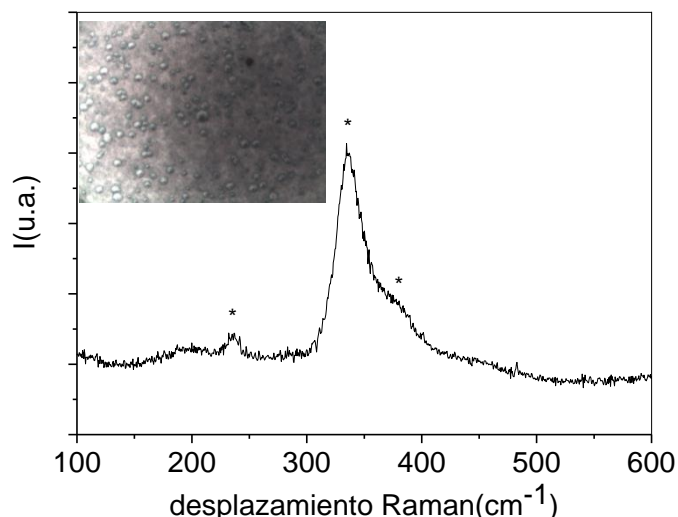


Fig. 5-17. Espectro de micro-Raman de uno de los abultamientos descritos en el texto y mostrados en la figura insertada de microscopía óptica (x50).

En resumen, los datos indican que se ha producido una reacción en el interior de la película entre el titanio y el azufre generando una especie gaseosa TiS_x (g) con $x < 1.25$. Esta especie gaseosa rompe la superficie de la película y debe de reaccionar con el vapor de azufre. Dado que la especie más reactiva del vapor de azufre es S₂ (ver Apéndice I) es razonable pensar que esta especie gaseosa reacciona rápidamente con las moléculas de S₂ (reacción gas/gas) para formar TiS₃ (g) que se condensa, depositándose en la película y formando las morfologías a escala nanométrica que se han descrito en el apartado 2 en función de la temperatura.

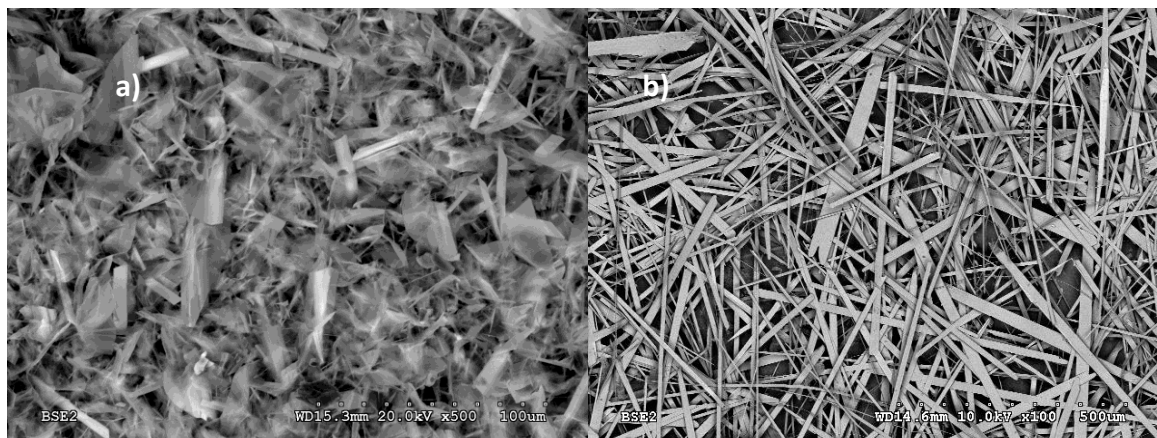


Fig. 5-18. Imágenes de SEM de películas de TiS₃ obtenido a a) 350°C y b) 550°C.

Según los fundamentos físicos del mecanismo VS⁴⁰ la formación de un tipo u otro de morfología depende fundamentalmente de las condiciones de sobresaturación de la especie gaseosa que se deposita i.e. la relación entre la presión de la fase gaseosa y su presión de equilibrio³⁶. Así, mientras la relación sea baja se favorece un crecimiento fuertemente preferencial que se va transformando en un crecimiento menos anisótropo al aumentar la relación. Por lo tanto, las condiciones de sobresaturación determinan las diferentes morfologías del TiS₃ dependientes de la temperatura (Fig.5-18a y b). En el caso de baja temperatura, la presión de equilibrio del TiS₃

desciende y la relación de sobresaturación aumenta formando morfologías de tipo abanico, mientras que a alta temperatura la presión de equilibrio del TiS_3 aumenta favoreciendo el crecimiento anisótropo que se observa a lo largo de la dirección b (energéticamente más favorable).

A continuación (Fig. 5-19) se muestra un esquema cualitativo del mecanismo de formación propuesto tanto para alta como baja temperatura.

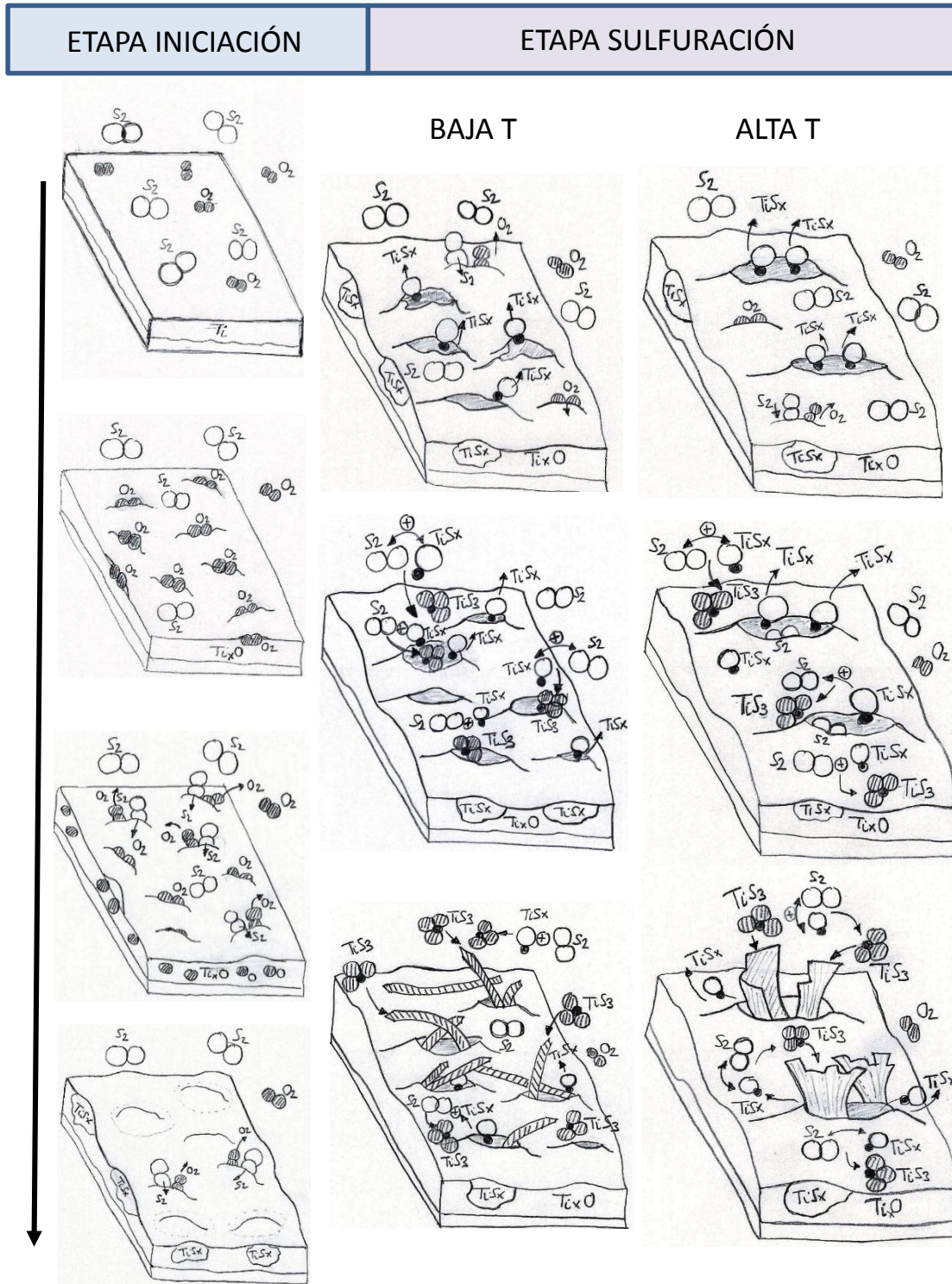


Fig. 5-19. Esquema de las diferentes etapas que componen el mecanismo de formación del TiS_3 propuesto en el presente capítulo.

Finalmente, remarcar que la síntesis del TiS_3 analizada anteriormente se ha realizado a temperaturas inferiores a 570°C y sus correspondientes presiones de equilibrio líquido-gas,

permitiendo únicamente la formación de TiS₃ y tratando de evitar la formación de TiS₂ de acuerdo con los trabajos publicados de Mikkelsen et al.⁴⁸ y Wittingham et al.³¹. Según estos trabajos la formación de TiS₂ viene determinada por la presión parcial de azufre total que debe ser lo suficientemente baja para evitar la formación de TiS₃. Con el objetivo de tener un marco de formación del TiS₃ se ha determinado un límite inferior de presión parcial de azufre. Para ello, se han realizado mediante diversas sulfuraciones a 450°C con distintas presiones de azufre: 0.004, 0.08 y 1.1 bar en las cuales se forma TiS₂ según el diagrama de fases Ti-S³¹. Como ejemplo en la figura 5-20 se observa el difractograma de XRD de una de estas muestras sintetizada a baja presión de azufre, mostrando dos fases. Una de estas fases es TiS₂ con estructura hexagonal perteneciente al grupo espacial P-3m1 (JCPDS-ICDD-00-015-0853), siendo la otra TiO₂ (Rutilo) de estructura cristalina tetragonal perteneciente al grupo espacial P42/mn (JCPDS-ICDD-01-075-1751). En esta misma figura se observa la imagen SEM obtenida en la que aparecen estructuras cristalinas diferentes (hexágonos) a las observadas en TiS₃. La relación estequiométrica medida por EDX en esta película fue de S/Ti ~ 1.8±0.2 confirmando la formación de TiS₂. El resultado confirma que la formación de TiS₂ es favorecida al usar presiones de vapor de azufre menores a las determinadas por el equilibrio líquido-gas.

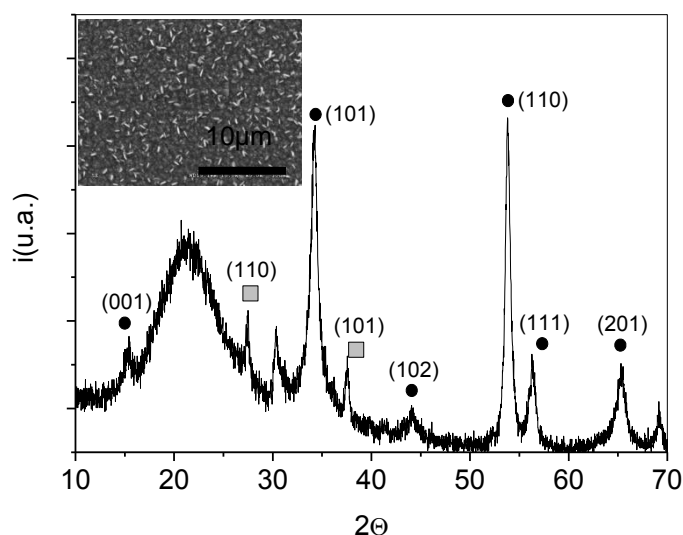


Fig. 5-20. Difractograma de XRD de una película de titanio sulfurada a 450° C con presión de azufre de 0.004 bar mostrando las fases de (●) TiS₂ y (■) TiO₂ con imagen de SEM insertada.

5.2 Termodinámica del proceso de formación

Con el objetivo de complementar el mecanismo de formación del TiS₃ propuesto, se ha investigado la formación desde un punto de vista termodinámico. Para ello, por razones de simplicidad y por la escasez de datos termodinámicos de las fases existentes en la literatura del sistema Ti-S, se ha considerado un primer escenario en el cual solamente se han utilizado los datos termodinámicos de las siguientes fases^{2, 33, 49, 50, 51}: Ti, TiS, TiS₂, TiS₃ y azufre gas a la presión de equilibrio líquido-gas correspondiente al rango de temperatura investigado (Apéndice I). Con esos datos se han obtenido las energías de Gibbs de las posibles reacciones que tienen lugar (ΔG).

Por lo tanto, en un primer paso el vapor de azufre reacciona con el titanio para formar alguna de las tres fases Ti-S mediante las siguientes reacciones:



La influencia de la temperatura en las energías de Gibbs de esas reacciones se presenta en la figura 5-21a. Es importante remarcar que la energías de Gibbs se expresan por mol de S_2 , porque la molécula de S_2 es la especie limitante al inicio del proceso (la reacción inicial entre el azufre y el titanio se produce en el interior de la película tal como se ha descrito en el apartado anterior). Se observa como en el rango de temperaturas investigado la reacción más probable es la formación del sulfuro de titanio de más baja estequiometría (TiS) y que no es esperable la formación directa de TiS_3 confirmando los resultados obtenidos experimentalmente.

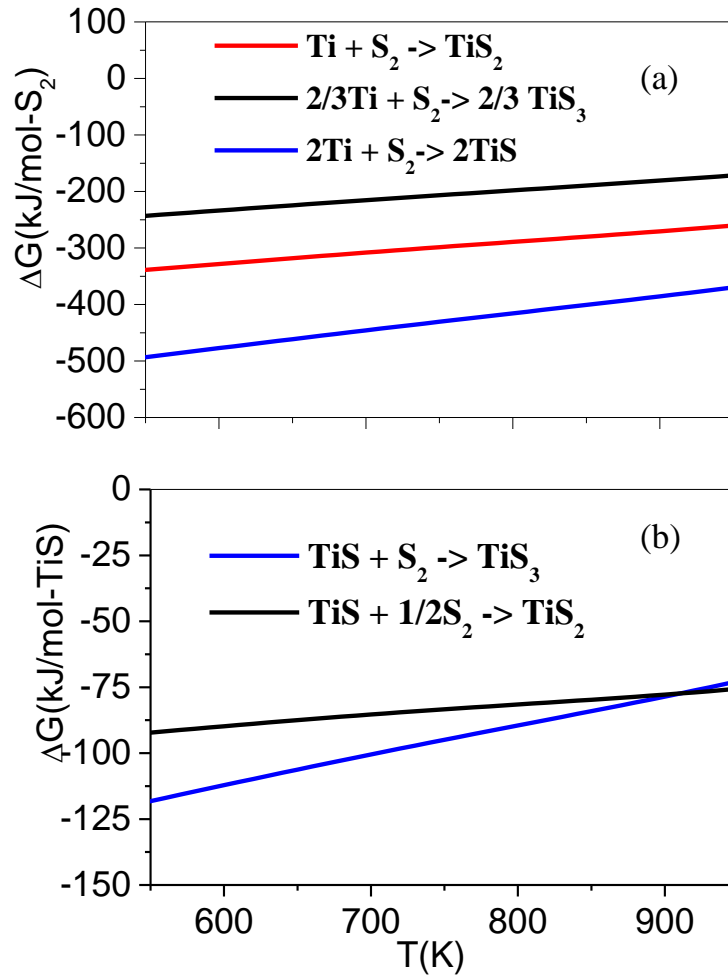
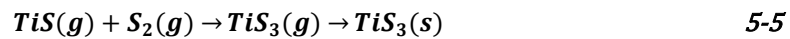


Fig. 5-21. Energías de Gibbs de las reacciones de sulfuración de (a) Ti y (b) TiS

No existen, datos termodinámicos de la especie gaseosa intermedia que aparece el mecanismo VS. Sin embargo, si se considera que TiS está en estado gaseoso ⁵² la energía de Gibbs de la reacción (5-4) solo puede disminuir ya que la energía de Gibbs de un gas decrece con la temperatura. Como consecuencia la reacción (5-4) seguiría siendo la más favorable y la figura 5-2 a) seguiría siendo válida.

Así, una vez formada la especie TiS , vapor reacciona con el azufre de nuevo a través de las siguientes reacciones (5-5 y 5-6):



Las energías de Gibbs de las ecuaciones (5-5)-(5-6) aparecen en la Fig.5-21b. Sin embargo, al contrario que las reacciones previas, las energías de Gibbs se expresan por mol TiS debido a que la especie limitante es TiS (g) debido a las altas presiones de S₂ existentes a las temperaturas a las que transcurre la reacción (Apéndice I). La reacción (5-5) presenta el valor más bajo de la energía de Gibbs y por lo tanto TiS₃ es la especie que termodinámicamente será estable hasta T= 600°C corroborando el marco de existencia observado experimentalmente. Finalmente, destacar que la formación de TiS₂ solo puede producirse a T > 600°C confirmando los datos experimentales obtenidos previamente.

6 CONCLUSIONES

Se ha sintetizado TiS_3 en película delgada en un amplio rango de temperaturas (350°C - 550°C) y tiempos (0.5 a 270 horas) obteniéndose diferentes morfologías en función de la temperatura de síntesis. Mientras a bajas temperaturas se observan morfologías en forma de abanicos, la síntesis a altas temperaturas lleva a la formación de morfologías en forma de nanocintas de longitudes de centenas de micras, anchuras de micras y espesores en centenas de nanómetros.

Las diferentes morfologías de TiS_3 se han caracterizado por un amplio abanico de técnicas (XRD, SEM-FEG, espectrofotometría y espectroscopia Raman...). Las diferencias más importantes están relacionadas con sus propiedades de transporte. Así, los abanicos tienen valores absolutos de coeficiente Seebeck ($\sim 270 \mu\text{VK}^{-1}$) y resistividades ($\sim 0.1 \Omega\text{cm}$) más bajas que las nanocintas exhibiendo un mayor factor de potencia termoeléctrico, siendo el material obtenido más adecuado desde un punto de vista termoeléctrico.

Se ha investigado la influencia de la temperatura en las propiedades de transporte del TiS_3 . Tanto el valor absoluto del coeficiente Seebeck como la resistividad decrecen con la temperatura. Este comportamiento es atribuido a la existencia de un estado donador que aumenta la densidad de portadores en el trisulfuro. A alta temperatura ($>300^\circ\text{C}$) el inicio de la descomposición térmica de TiS_3 comienza a afectar a las propiedades de transporte que exhiben un comportamiento más metálico (disminuye el coeficiente Seebeck y la resistividad).

Se ha estudiado mediante TGA-MS la estabilidad térmica del TiS_3 observando que el proceso de descomposición comienza a partir de 300°C . Se ha propuesto un mecanismo de descomposición formado por dos etapas, formación de un oxisulfuro o de un trisulfuro de titanio deficiente en azufre y posterior descomposición en disulfuro de titanio. Este último paso ocurre a temperaturas cercanas a 550°C y tiene una energía de activación de 180 kJ/mol .

Se ha propuesto un mecanismo de formación del TiS_3 basado en un crecimiento vapor-sólido (VS). Este mecanismo se basa en la formación un óxido de titanio ($\text{Ti}_5\text{O}/\text{Ti}_3\text{O}$) y la difusión del azufre en ese óxido hasta una determinada concentración, en la cual se forma una especie gaseosa que sale de la película generando roturas. La especie gaseosa reacciona en la atmósfera de S_2 formando $\text{TiS}_3(\text{g})$ que condensa en la superficie de la muestra. La formación de las diferentes morfologías está controlada por la relación de sobresaturación que depende de la temperatura de sulfuración. Este mecanismo puede ser extendido a otros tricalcogenuros con similares morfologías.

Se ha puesto de manifiesto, por primera vez mediante evidencias directas (morfológicas y composicionales) la existencia de la especie gaseosa (TiS_x $x \sim 1.25$) que caracteriza todo el crecimiento VS del TiS_3 .

Este mecanismo de formación se ha completado con un análisis termodinámico de la formación de TiS_3

7 REFERENCIAS

1. Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nat Mater* **6**, 183–191 (2007).
2. Haraldsen, H. On the properties of TiS₃, ZrS₃ and HfS₃. *Acta Chemica Scandinavica* **17**, 1283–1292 (1963).
3. Murphy, D. & Trumbore, F. Chemistry of TiS₃ and NbSe₃ Cathodes. *J. Electrochem. Soc.* **123**, 960–964 (1976).
4. Chen, Z. *et al.* Core–shell MoO₃–MoS₂ Nanowires for Hydrogen Evolution: A Functional Design for Electrocatalytic Materials. *Nano Lett.* **11**, 4168–4175 (2011).
5. Endo, K., Ihara, H., Watanabe, K. & Gonda, S.-I. XPS study on valence band structures of transition-metal trisulfides, TiS₃, NbS₃, and TaS₃. *Journal of Solid State Chemistry* **39**, 215–218 (1981).
6. Gorochoy, O., Katty, A., Le Nagard, N., Levy-Clement, C. & Schleich, D. M. Photoelectrochemical study of TiS₃ in aqueous solution. *Materials Research Bulletin* **18**, 111–118 (1983).
7. Wu, X. C., Tao, Y. R. & Gao, Q. X. Preparation and Field Emission Properties of Titanium Polysulfide Nanobelt Films. *Nano Res.* **2**, 558–564 (2009).
8. Island, J. O. *et al.* Ultrahigh Photoresponse of Few-Layer TiS₃ Nanoribbon Transistors. *Adv. Opt. Mater.* **2**, 641–645 (2014).
9. Guilmeau, E. *et al.* ZrSe₃-Type Variant of TiS₃: Structure and Thermoelectric Properties. *Chem. Mat.* **26**, 5585–5591 (2014).
10. Furuseth, S., Brattas, L. & Kjekshus, A. Crystal-Structures of TiS₃, ZrS₃, ZrSe₃, ZrTe₃, HfS₃, and HfSe₃. *Acta Chemica Scandinavica Series a-Physical and Inorganic Chemistry* **29**, 623–631 (1975).
11. Finkman, E. & Fisher, B. Electrical Transport Measurements in TiS₃. *Solid State Commun.* **50**, 25–28 (1984).
12. Island, J. O. *et al.* TiS₃ Transistors with Tailored Morphology and Electrical Properties. *Adv. Mater.* **27**, 2595–2601 (2015).
13. Blitz, W. & Ehrlich, P. Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 75. Über die Sulfide des Titans. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **234**, 97–116 (1937).
14. Kikkawa, S., Koizumi, M., Yamanaka, S., Onuki, Y. & Tanuma, S. Electrical-Conductivity of TiS₃. *Phys. Status Solidi A-Appl. Res.* **61**, K55–K57 (1980).
15. Ferrer, I. J., Macia, M. D., Carcelen, V., Ares, J. R. & Sanchez, C. in *Emrs Symposium T: Materials for Solar Hydrogen Via Photo-Electrochemical Production* (ed. Gratzel, M.) **22**, 48–52 (Elsevier Science Bv, 2012).
16. Gorlova, I. G., Pokrovskii, V. Y., Zybtev, S. G., Titov, A. N. & Timofeev, V. N. Features of the conductivity of the quasi-one-dimensional compound TiS₃. *J. Exp. Theor. Phys.* **111**, 298–303 (2010).
17. Denholme, S. J., Dobson, P. S., Weaver, J. M. R., MacLaren, I. & Gregory, D. H. Growth and characterisation of titanium sulphide nanostructures by surface-assisted vapour transport methods; from trisulphide ribbons to disulphide nanosheets. *Int. J. Nanotechnol.* **9**, 23–38 (2012).
18. Hsieh, P., Jackson, C. & Gruner, G. Disorder Effects in the Linear-Chain Compound TiS₃. *Solid State Commun.* **46**, 505–507 (1983).
19. Ferrer, I. J., Ares, J. R., Clamagirand, J. M., Barawi, M. & Sanchez, C. Optical properties of titanium trisulphide (TiS₃) thin films. *Thin Solid Films* **535**, 398–401 (2013).
20. Grimmeiss, H. & Rabenau, A. Über Elektrische Und Optische Eigenschaften Einiger Chalkogenide Von Elementen Der Iv. Nebengruppe. *Z. Elektrochem.* **65**, 776–+ (1961).

21. Gard, P., Cruege, F., Sourisseau, C. & Gorochoy, O. Single-Crystal Micro-Raman Studies of ZrS_3 , TiS_3 and Several $\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{S}_3$ Compounds (0-Less-Than-X-Less-Than-or-Equal-to-0.33). *J. Raman Spectrosc.* **17**, 283–288 (1986).
22. Molina-Mendoza, A. J. *et al.* Electronic Bandgap and Exciton Binding Energy of Layered Semiconductor TiS_3 . *Adv. Electron. Mater.* **1**, n/a–n/a (2015).
23. Scherrer, P. Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **26**, 98–100 (1918).
24. Day, M. E., Delfino, M., Fair, J. A. & Tsai, W. Correlation of electrical resistivity and grain size in sputtered titanium films. *Thin Solid Films* **254**, 285–290 (1995).
25. McTaggart, F. & Wadsley, A. The Sulphides, Selenides, and Tellurides of Titanium, Zirconium, Hafnium, and Thorium .1. Preparation and Characterization. *Aust. J. Chem.* **11**, 445–457 (1958).
26. Bernard, J. & Jeannin, Y. *Investigations of non stequiometrics sulfides. titanium sulfides.* **17**, (R.Ward, 1963).
27. Pawbake, A. S. *et al.* Temperature-Dependent Raman Spectroscopy of Titanium Trisulfide (TiS_3) Nanoribbons and Nanosheets. *ACS Appl Mater Interfaces* **7**, 24185–24190 (2015).
28. Tauc, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin* **3**, 37–46 (1968).
29. <http://chemdata.nist.gov/>.
30. Kissinger, H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Anal. Chem.* **29**, 1702–1706 (1957).
31. Whittingham, M. & Panella, J. Formation of Stoichiometric Titanium Disulfide. *Mater. Res. Bull.* **16**, 37–45 (1981).
32. Hu, K. H. & Hu, X. G. Formation, exfoliation and restacking of MoS_2 nanostructures. *Mater. Sci. Technol.* **25**, 407–414 (2009).
33. Several authors. *CRC Handbook of Chemistry and Physics.* **5**, (CRC, 2003).
34. Basu, S. K., Wakihara, M. & Taniguchi, M. Thermal analysis and kinetics of the oxidation of vanadium and titanium sulfides. *Thermochimica Acta* **92**, 223–226 (1985).
35. Galwey, A. K. & Brown, M. E. *Thermal decomposition of Ionic Solids.* **10**, (Elsevier, 1999).
36. Ye, C. Recent Progress in Understanding the Growth Mechanism of One-Dimensional Nanostructures by Vapor Phase Processes. *Sci. Adv. Mater.* **2**, 365–377 (2010).
37. Umar, A., Kim, S. H., Lee, Y.-S., Nahm, K. S. & Hahn, Y. B. Catalyst-free large-quantity synthesis of ZnO nanorods by a vapor–solid growth mechanism: Structural and optical properties. *Journal of Crystal Growth* **282**, 131–136 (2005).
38. Burton, W. K., Cabrera, N. & Frank, F. C. The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of their Surfaces. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **243**, 299–358 (1951).
39. Sears, G. Mercury Whiskers. *Acta Metallurgica* **1**, 457–459 (1953).
40. Hsu, Y.-J. & Lu, S.-Y. Vapor–Solid Growth of Sn Nanowires: Growth Mechanism and Superconductivity. *J. Phys. Chem. B* **109**, 4398–4403 (2005).
41. Yang, Y. H. & Yang, G. W. Temperature dependence and activation energy of ZnO nanowires grown on amorphous carbon. *Chemical Physics Letters* **494**, 64–68 (2010).
42. Shen, G., Chen, D., Chen, P.-C. & Zhou, C. Vapor–Solid Growth of One-Dimensional Layer-Structured Gallium Sulfide Nanostructures. *ACS Nano* **3**, 1115–1120 (2009).
43. Moore, D. & Wang, Z. L. Growth of anisotropic one-dimensional ZnS nanostructures. *J. Mater. Chem.* **16**, 3898–3905 (2006).

44. Pellerin, F. & Langeron, J. P. AES and ELS study of Hydrogen adsorption, Oxygen adsorption and sulphur segregation on a clean titanium surface. *Surface Science* **126**, 444–447 (1983).
45. Diaz-Chao, P. Sulfuros de metales de transición en película delgada para aplicaciones termoeléctricas y fotovoltacias formación y dopaje. (2009).
46. Outlaw, R. A., Lee, W. S., Hoekje, S. J. & Sankaran, S. N. Sulfur segregation in titanium and selected titanium alloys. *Applied Surface Science* **81**, 143–150 (1994).
47. Schlogl, S. M., Svoboda, J. & Van der Giessen, E. Evolution of the methane pressure in a standard 2.25Cr-1Mo steel during hydrogen attack. *Acta Mater.* **49**, 2227–2238 (2001).
48. Mikkelsen, J. P-T-X Phase-Diagram for Ti-S from (60 Divided-by 75) Atomic Percent Sulfur. *Nouvo Cimento Soc. Ital. Fis. B-Gen. Phys. Relativ. Astron. Math. Phys. Methods* **38**, 378–386 (1977).
49. O'Hare, P. A. G. & Johnson, G. K. Thermochemistry of inorganic sulfur compounds VII. Standard molar enthalpy of formation at 298.15 K, high-temperature enthalpy increments, and other thermodynamic properties to 1100 K of titanium disulfide, TiS₂. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **18**, 189–199 (1986).
50. Oshima, K., Yokoyama, M., Hinode, H., Wakihara, M. & Taniguchi, M. Synthesis of titanium sulfides under high pressure. *Journal of Solid State Chemistry* **65**, 392–395 (1986).
51. Jounel, B., Mathieu, J. C. & Chaudron, G. *C.R. Acad. Sci. Paris* **C266**, 773 (1968).
52. Edwards, J. G., Franzen, H. F. & Gilles, P. W. High-Temperature Mass Spectrometry, Vaporization, and Thermodynamics of Titanium Monosulfide. *The Journal of Chemical Physics* **54**, 545–554 (1971).

Capítulo 6: Diseño, construcción y caracterización de un módulo termoeléctrico basado en pirita mineral.

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN: LA PIRITA MINERAL COMO MATERIAL TERMOELÉCTRICO.....	1
2	CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS MÓDULOS TERMOELÉCTRICOS.	4
3	CARACTERIZACIÓN DE LA PIRITA MINERAL.....	6
3.1	Caracterización estructural.....	6
3.2	Caracterización composicional y morfológica	7
3.3	Las propiedades de transporte: coeficiente Seebeck, resistividad y conductividad térmica.	10
3.4	Resistividad eléctrica.....	11
4	DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL MÓDULO.....	13
5	FUNCIONAMIENTO DEL MÓDULO. DISCUSIÓN	19
5.1	Caracterización térmica del módulo	19
5.2	Caracterización eléctrica del dispositivo	19
6	CONCLUSIONES Y REALIZACIONES	26
7	REFERENCIAS.....	27

1 INTRODUCCIÓN: LA PIRITA MINERAL COMO MATERIAL TERMOELÉCTRICO

En general, el diseño y construcción de módulos termoelectrónicos, que trabajan a temperaturas cercanas a ambiente, está basado en el uso de calcogenuros de metales pesados (Bi_2Te_3 y sus diferentes aleaciones) como compuestos termoelectrónicos. Sin embargo, como se remarcó en el Capítulo 1 de la presente Tesis, los elementos que forman esta familia no son abundantes en la corteza terrestre, tienen un coste económico alto y además presentan problemas de toxicidad. Por lo tanto, para poder fabricar módulos termoelectrónicos sostenibles, se hace necesario encontrar elementos y compuestos que sean abundantes, fácilmente extraíbles de la corteza terrestre, presenten un coste razonable y una toxicidad baja.

En esta línea, el disulfuro de hierro pirita (FeS_2) es un compuesto que cumple con las exigencias expresadas anteriormente. La pirita se encuentra abundantemente en la naturaleza en forma de mineral (es el sulfuro más común) lo que hace innecesaria la síntesis a partir de sus elementos, no es tóxico y, además su extracción es relativamente sencilla. Además la pirita mineral puede mostrar un tipo de conductividad tipo “n” o tipo “p” dependiendo de su procedencia, lo que elimina la necesidad del dopaje del semiconductor facilitando el proceso de construcción del dispositivo.

Sin embargo, hasta la fecha, no se ha encontrado en la bibliografía información respecto a la construcción y características de un generador termoelectrónico basado en pirita (tanto mineral como sintética) a pesar de que los numerosos trabajos de investigación sobre este material siempre han destacado el papel que puede jugar como material termoelectrónico. Es, por tanto, necesario disponer de un primer prototipo para comprobar los pros y contras del funcionamiento de la pirita como material termoelectrónico en un dispositivo. Así, el objetivo de este capítulo es el diseño y construcción de un módulo basado en pirita natural con propósitos fundamentalmente didácticos. Como consecuencia el módulo podrá montarse y desmontarse con facilidad, facilitando la observación detallada de todas sus partes y permitiendo la sustitución de la pirita por otros sulfuros para extender la investigación a otros minerales.

El disulfuro de hierro presenta polimorfismo con dos posibles estructuras de cristalización: la pirita (sistema cúbico) y la marcasita (sistema ortorrómbico). La pirita posee unas propiedades de transporte y ópticas, que le definen como un material semiconductor que presenta una energía de banda prohibida óptica de 0.9 eV. Este mineral se encuentra distribuido a lo largo del mundo habiendo minas en Perú, Bolivia, Estados Unidos, Italia, México, Rumania etc. En Perú se encuentran grandes depósitos de pirita en forma de pequeños cristales en el distrito minero de Huarón, siendo tres localizaciones de entidad Quiruvilca, La Libertad y Huanzala. En Italia se encuentran cristales de pirita en Rio Marina en la Isla de Elba. En Tanzania recientemente se han encontrado cristales complejos de pirita con formas interesantes en la región de Arusha. En Estados Unidos se encuentra la mina de Bingham Canyon en Utah, con “píritoedros” de gran tamaño y perfectos. Otras de las minas existentes en esta región son Leadville en Colorado, Sparta en Illinois y French Creek en Pennsylvania, esta última con cristales octaédricos. Se han encontrado también piritas tubulares en Ross, Ohio, que alcanzan tamaños cercanos al metro.

En nuestro país, además de encontrarse las vetas de Navajún (La Rioja) que son escasas pero de excelente cristalización cubica, merece la pena remarcar que la pirita es también bastante abundante en la faja pirítica Ibérica que barre prácticamente todo el sudoeste de la península siendo importante la producción de este mineral en las minas de Tharsis (Huelva). En dicha faja pirítica encontramos explotaciones tan conocidas como Rio Tinto (Huelva) y Aznalcóllar (Sevilla) donde se extraen una gran diversidad de metales provenientes de los sulfuros minerales que se encuentran en estas localizaciones.

Al existir una gran variedad de piritas dependiendo de su origen y formación, se presentan diferentes valores en las propiedades de transporte, principalmente en lo relativo al coeficiente Seebeck y la resistividad. La presión y temperatura que han producido la formación de estas piritas viene dada por la veta dónde se encuentran, que también determina las diferentes cantidades de elementos que pueden encontrarse formando aleación con el Fe y el S. Desde los años 50 se han medido las propiedades de transporte de una gran cantidad de piritas minerales (todas ellas de carácter semiconductor), obtenidas en diferentes vetas, permitiendo observar los amplios rangos de valores de coeficiente Seebeck y resistividad existentes, así como los tipos de conductividad (“n” y “p”) en función de la procedencia. La tabla 1-1 muestra un compendio de esos valores obtenidos a temperatura ambiente.

Procedencia	S(μVK^{-1})	$\rho(\Omega\text{cm})$	Estado	Ref
Reninson Bell (Tasmania, Australia)	-0.65/+0.25 (*)	1.4×10^{-2}	Cubos de pirita	1
Bischoff (Tasmania, Australia)	+2.3 (*)	1.2×10^0	Cubos de pirita	1
Amjur (India)	-100	-	-	2
La Rioja (España)	-380	1.4×10^0	Granular	3
La Rioja (España)	+300	1.8×10^{-2}	Granular	2
Bingham (Utah, USA)	+185	5.0×10^1	Monocrystal	4
Dugway (Utah, USA)	Var.-	5.3×10^0	Monocrystal	4
Leadville (Colorado, USA)	+145	3.7×10^1	Granular	4
Leadville (Colorado, USA)	+153	3.5×10^0	Monocrystal	4
Sullivan (Missouri, USA)	-89	3.9×10^0	Monocrystal	4
Geco (Ontario, USA)	-98	4×10^0	Granular	4
Butte (Montana, USA)	-76	3.2×10^{-1}	Granular	4
Hayden (Arizona, USA)	-83	3.1×10^{-1}	Granular	4
Balmat (Nueva York, USA)	-46	2.8×10^{-3}	Granular	4
Yechigo (Japon)	-120/+140	2.6×10^0	Desconocido	5
Isla de Elba (Italia)	-35/-70	5×10^{-3}	Desconocido	5
Leadville (Colorado, USA)	+220/+455	1.5×10^0	Desconocido	5

Tabla 1-1. Propiedades eléctricas de piritas naturales de diferentes orígenes. En (*) S se presenta en unidades desconocidas.

Los datos que se muestran en la Tabla 1-1 revelan una dependencia casi lineal (esperable en el caso de un semiconductor ⁶) entre el valor del coeficiente Seebeck y el valor de la resistividad en las piritas obtenidas de minas de origen norteamericano indicando la importancia del origen para lograr una homogeneidad en las propiedades del transporte.

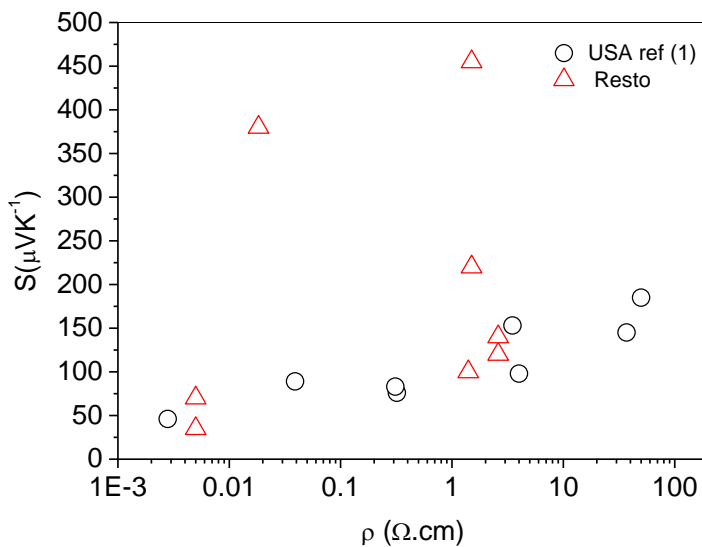


Fig. 1-1. Relación entre el coeficiente Seebeck y la resistividad en piritas minerales con diferente origen.

En general, tal como se muestra en la Tabla 1-1, los valores absolutos del coeficiente Seebeck son del orden de cientos de $\mu\text{V/K}$ y la conducción puede ocurrir tanto con portadores tipo "n" como con portadores tipo "p" incluso dentro de una misma veta. No existe una explicación convincente de este comportamiento. Se ha sugerido que la pirita formada a altas temperaturas es tipo "n" debido a defectos de azufre mientras que, la formada a bajas temperaturas es tipo "p" debido a defectos de Fe. Otros autores también han sugerido que el carácter "n" de la pirita es debido a impurezas como Cu, Ni (donadoras) y el carácter "p" a impurezas como As (aceptora)⁷.

La dependencia del coeficiente Seebeck con respecto a la temperatura se ha investigado muy escasamente. Mientras *K.Kato et al*⁸ realiza medidas desde 0° C hasta 300°C sin observar apenas variaciones del coeficiente Seebeck ($-390 \mu\text{V/K}$), H.D. *Banerjee et al*⁹ observa un incremento del coeficiente Seebeck al aumentar la temperatura de 20°C a 300°C desde valores de $-100 \mu\text{V/K}$ hasta $-340 \mu\text{V/K}$ lo que muestra la importancia de la veta respecto al comportamiento de las propiedades de transporte frente a la temperatura.

En el caso de los valores de resistividad, la pirita natural muestra valores que ocupan un rango muy amplio (desde $10^{-3} \Omega\text{cm}$ hasta $10^1 \Omega\text{cm}$). El comportamiento de la resistividad con la temperatura es diferente en las muestras tipo "n" y "p". En general las muestras tipo "p" presentan una mayor resistividad que las "n", esto es atribuido a la mayor movilidad que presentan los electrones que los huecos (entre 10 y 300 veces más) en la pirita (de 1 a $10\text{-}300 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$). Así se obtienen resistividades medias de pirita "n" en torno a $10^{-1} \Omega\text{cm}$ y para tipo "p" en torno a $1 \Omega\text{cm}$ ⁷.

La dependencia de la resistividad con la temperatura es diferente para ambos tipos, así la pirita tipo "p" presenta un coeficiente de resistencia con la temperatura negativo, o sea, la resistencia disminuye al aumentar T. Esto es debido a la existencia de estados cerca de la banda de valencia. Sin embargo cuando la muestra es tipo "n" puede tener un coeficiente negativo o positivo. Por ejemplo, *Kato et al*⁸ muestra valores desde 0°C de $1.83 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ hasta 300°C con $2 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$, muy similares. En H.D. *Banerjee et al*⁹ se observa una disminución de la resistividad con el aumento de la temperatura de tal manera que para muestras medidas a temperatura ambiente la resistividad obtenida es cercana a $1.4 \Omega\text{cm}$, sin embargo a 150°C el valor obtenido es de $1.28 \Omega\text{cm}$.

Finalmente, la conductividad térmica es, como sucede habitualmente, la propiedad menos investigada. Así, solamente un par de trabajos muestran datos sobre dicho valor en pirita natural. *K.Kato et al*⁸ observa una conductividad térmica de $26 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a temperatura ambiente, disminuyendo a $5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a $T = 300^\circ\text{C}$. *P.A Popov et al*⁸ mide la conductividad térmica de un monocristal de pirita natural a temperatura ambiente mostrando un valor de $47 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, valor que es del mismo orden que el anterior.

2 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS MÓDULOS TERMOELÉCTRICOS.

Los generadores termoelectricos son aquellos que convierten calor en energía eléctrica a través del efecto descrito por Seebeck como se ha explicado en el Capítulo 1 de la Tesis. Para ello se usan parejas de materiales termoelectricos con conductividades tipo “n” y tipo “p”, y que son sometidas a una diferencia de temperatura entre sus extremos para generar un voltaje. Este voltaje alimenta la resistencia de carga tal como muestra esquemáticamente la figura 2-1.

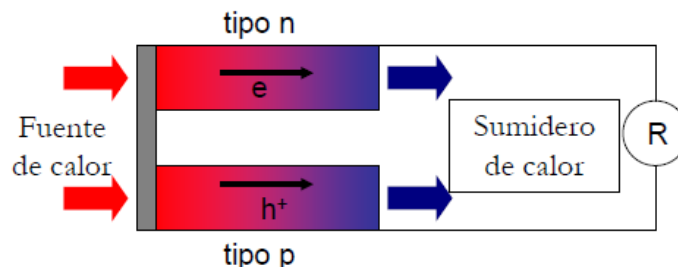


Fig. 2-1. Esquema de una pareja de semiconductores tipo “n” y “p” funcionado como generador termoelectrico.

Los pares de conductividades “n” y “p” se conectan entre ellos en serie por medio de contactos eléctricos con el objetivo de aumentar la diferencia de potencial total generada por el dispositivo. Finalmente, se colocan unas placas exteriores al módulo termoelectrico, cuya función es la de conducir fácilmente el calor desde la fuente de calor y extraerlo hacia el foco frio manteniendo un aislamiento eléctrico con respecto al material termoelectrico. Usualmente se utilizan materiales cerámicos como la alúmina u oxido de berilio. La fig. 2-2 muestra un esquema de un generador con dos parejas de semiconductores.

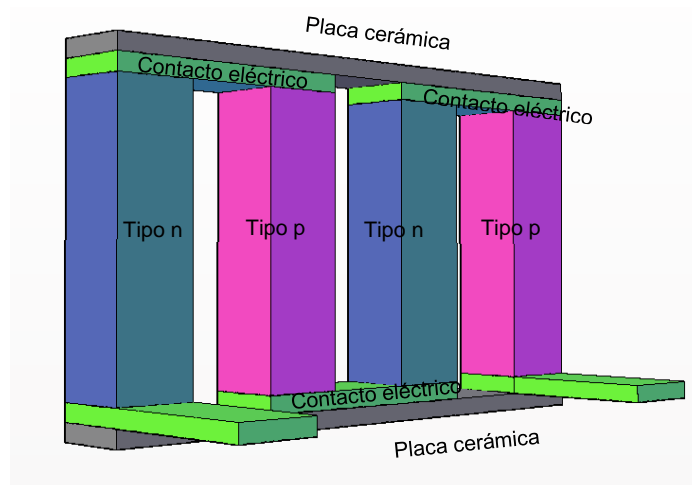


Fig. 2-2. Esquema de módulo termoelectrico con dos parejas de semiconductores de carácter “n” y “p” con sus diferentes partes.

Aunque la disposición anteriormente citada es la más utilizada y la que se utiliza en el diseño del módulo de la presente Tesis, merece la pena remarcar que, en los dispositivos comerciales, existe otra disposición de estos elementos tipo “n” y “p” llamada configuración en cascada. Este diseño tiene como fin realizar la conversión termoelectrica bajo una gran diferencia de temperatura ($>300^{\circ}\text{C}$) evitando problemas de tensiones y dilataciones en los compuestos que podrían llevar a su rotura. Con este fin, se colocan diferentes materiales en diferentes capas según la temperatura en la cual sus propiedades termoelectricas sean óptimas. Se muestra un dispositivo de este tipo en la figura 2-3, donde $T_1 > T_2 > T_3$.

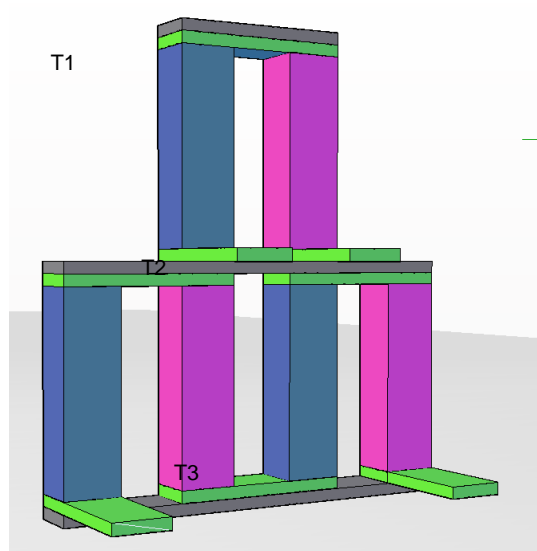


Fig. 2-3. Generador termoeléctrico en cascada.

3 CARACTERIZACIÓN DE LA PIRITA MINERAL

Se han seleccionado dos tipos de pirita, para construir el dispositivo, con diferente tipo de conductividad “n” y “p”, dependiendo de su origen:

- Pirita de La Rioja (España)
- Pirita de Konstanz (Alemania)

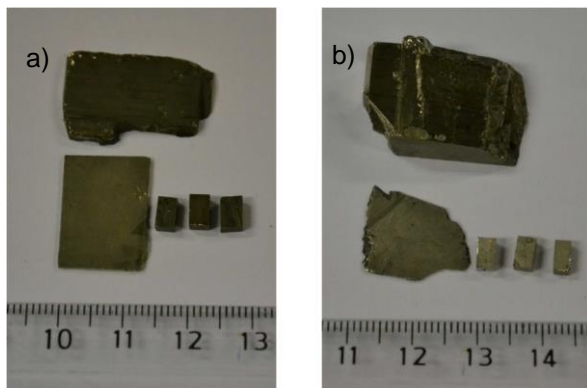


Fig. 3-1. Pirita natural FeS_2 cortada en bloques de a) La Rioja (España) y b) Konstanz (Alemania)

Para la construcción del módulo se cortan bloques de 3x3x5 mm de dimensiones (Fig. 3-1) para ambos tipos de pirita, mediante un disco de diamante refrigerado por agua, disponible en el Departamento de Física de Materiales (UAM). De los bloques obtenidos se seleccionan 30 que presentan las mejores propiedades de transporte. Para evitar contactos rectificantes entre la conexión y la pirita, se realiza una deposición de oro, en los lados donde se realizarán los contactos eléctricos de los bloques de pirita. Esta deposición tiene un espesor de 500 nm.

Los bloques de pirita han sido caracterizados estructuralmente mediante XRD (en configuración $\theta/2\theta$) y composicionalmente y morfológicamente mediante EDX y SEM, respectivamente. Se han caracterizado las propiedades de transporte mediante medidas del coeficiente Seebeck y resistividad así como de conductividad térmica. Todas las caracterizaciones se han realizado con las técnicas experimentales descritas en el Capítulo 2 de la Tesis.

3.1 Caracterización estructural

La figura 3-2 muestra el difractograma de una pieza de pirita mineral de La Rioja y otra de Konstanz.

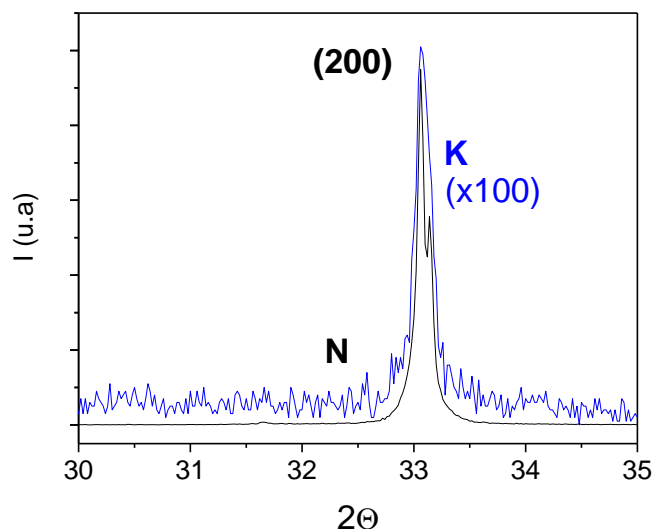


Fig. 3-2. Difractograma de las piritas de La Rioja (N) y de Konstanz (K).

Solo aparece un pico de difracción (correspondiente al plano (200)) en el difractograma de la figura 3-2 al ser en ambos casos compuestos monocristalinos. El plano (200) se encuentra ligeramente desplazado respecto a la posición tabulada (JCPDS-ICDD-01-087-0638) hacia ángulos menores ($\Delta 2\theta \sim -0,5^\circ$), indicando que la red se encuentra ligeramente expandida y con un pico lo suficientemente estrecho que revela que ambas piritas tienen un gran tamaño de cristalito.

3.2 Caracterización composicional y morfológica

a) Pirita de La Rioja:

En las imágenes de microscopia de barrido (SEM) se observan diferentes zonas en el bloque de pirita, detectando cierta heterogeneidad en la muestra. Así se detectan zonas oscuras que se analizarán posteriormente con EDX. Estas regiones parecen generar zonas de fractura de los bloques de pirita a estudiar, ya que los bloques exhiben cierta fragilidad con ciertos esfuerzos de compresión (varios bloques se fracturaron durante la construcción del dispositivo).

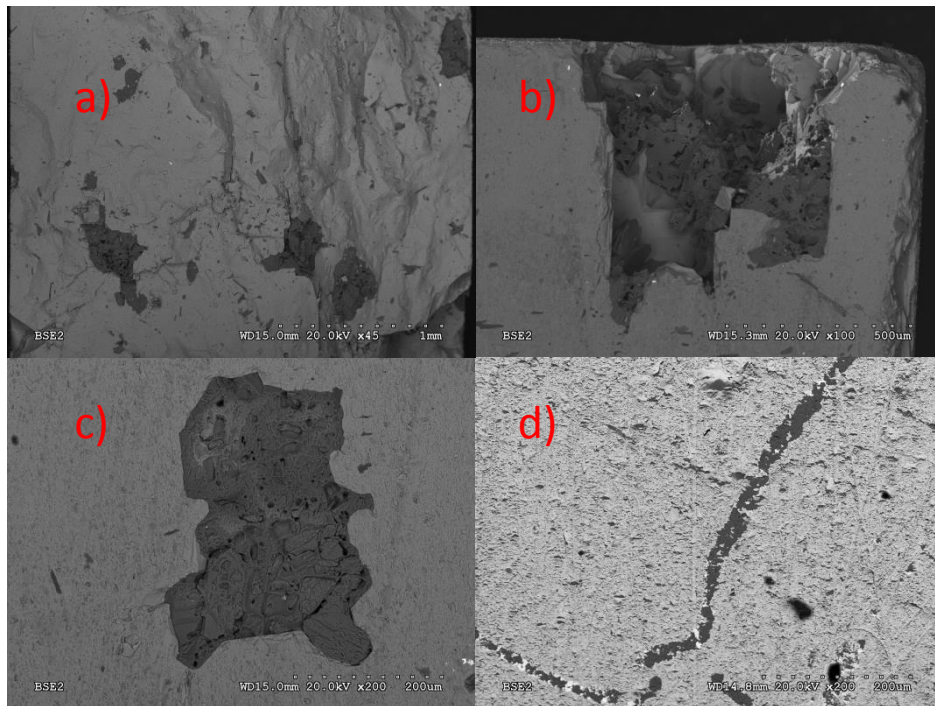


Fig. 3-3. Imágenes de la pirita de La Rioja mediante SEM con aumentos de (a) x45, (b) x100, (c) x200, (d) x200.

Se realizan varios análisis de EDX en varias muestras en las zonas claras y oscuras que se observan en la figura 3-4 y 3-5. Los resultados obtenidos se pueden observar en la tabla 3-1.

Referencia	C (%at)	O (%at)	S (%at)	Ca (%at)	Fe (%at)	Au (%at)
FeS ₂ -N ₁	0	22.53	51.28	0.53	25.66	0
FeS ₂ -N ₄	0	27.47	47.49	0	23.10	1.94
Fe S ₂ -N ₅	0	0	55.28	0	27.16	17.56
Fe S ₂ -N ₇	0	37.49	42.34	0	20.18	17.56

Tabla 3-1. Composición (%at) en diferentes zonas del bloque de pirita de La Rioja.

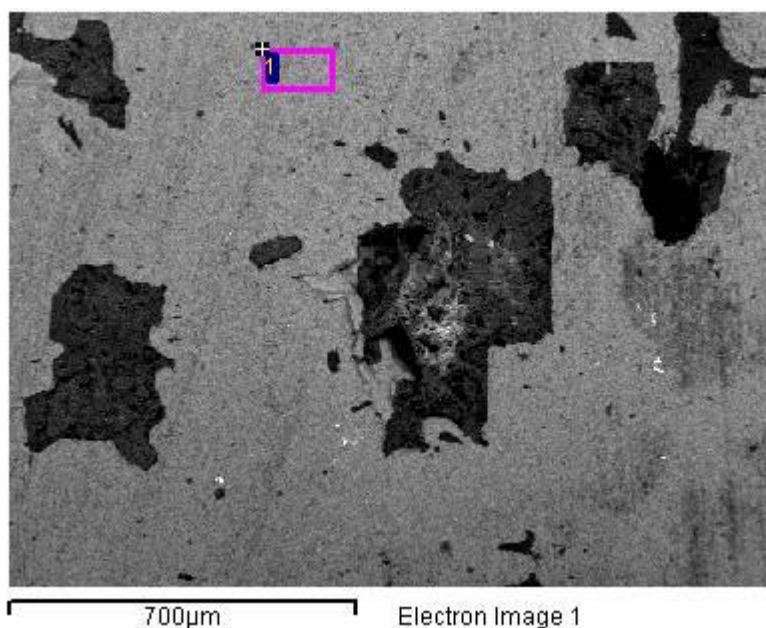


Fig. 3-4. Zona del análisis mediante EDX de la pirita de La Rioja.

Se observa una uniformidad en la composición de las muestras analizadas, obteniéndose una relación $S/Fe = 2.05 \pm 0.05$, composición atómica que coincide con la mostrada por la nominal (FeS_2). También se observa el oro en algunos de los análisis, que proviene de la evaporación realizada para mejorar los contactos eléctricos de los bloques.

El análisis mediante EDX de las regiones oscuras de la figura 3-4 se muestra en la tabla 3-2.

Referencia	C (%at)	O (%at)	S (%at)	Ca (%at)	Fe (%at)
FeS_2-N_2	18.14	63.73	0.34	17.39	0.40
FeS_2-N_3	21.83	61.93	2.24	13.75	0.26
FeS_2-N_6	22.05	51.97	1.20	23.40	1.38
FeS_2-N_8	18.97	57.66	1.77	19.73	1.86

Tabla 3-2. Composición %at de la región oscura en el bloque de pirita de La Rioja.

En estas zonas se observa una contribución importante de carbono, oxígeno y calcio, apuntando a la existencia de algún compuesto adicional en las muestras. Las cantidades que se han medido de estos elementos detectados por EDX, sugieren una relación de $O/C = 2.9 \pm 0.6$ y $O/Ca = 3.3 \pm 0.6$ que puede indicar la presencia de carbonato cálcico ($CaCO_3$). Finalmente, se encuentran además, en muy baja cantidad, rastros de aluminio y de silicio que no son de importancia, dada su escasa presencia en el bloque de pirita. (<0.40 % at.)

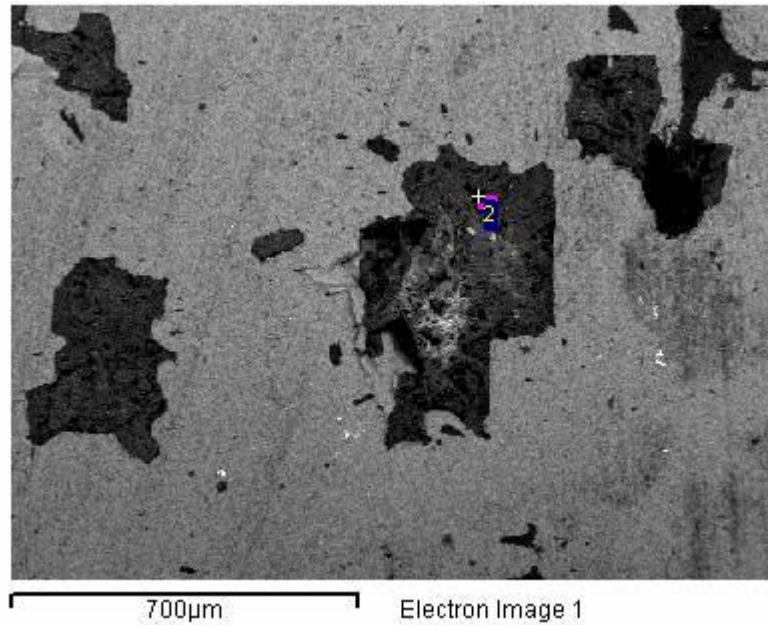


Fig. 3-5. Zona del análisis mediante EDX de las zonas oscuras de la muestra en la pirita de La Rioja.

b) Pirita de Konstanz:

En las imágenes de microscopia de barrido se observa más homogeneidad que el detectado en la pirita de La Rioja tal como se muestra en la figura 3-6.

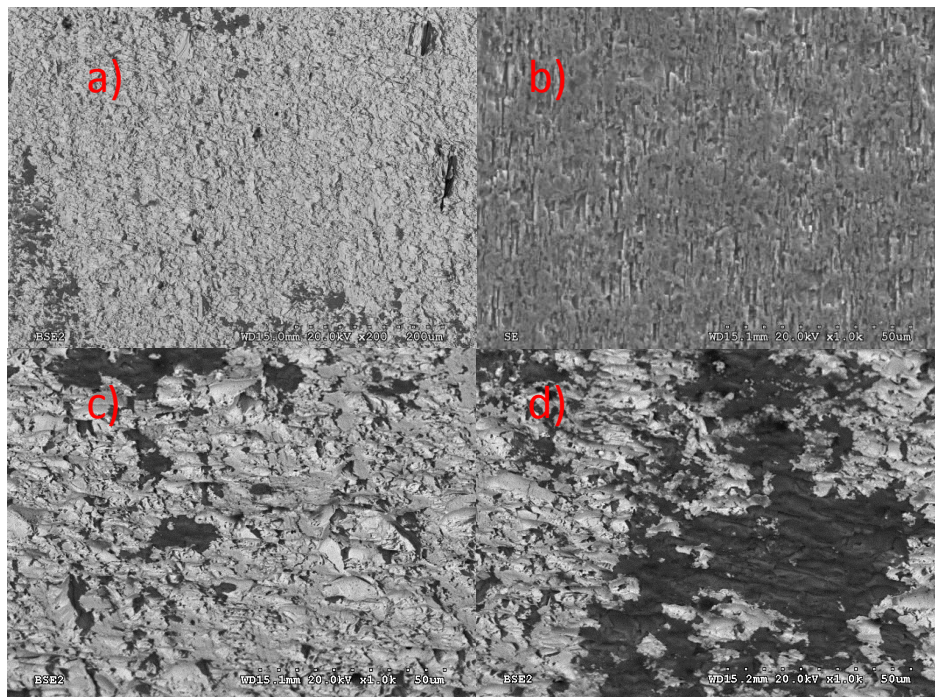


Fig. 3-6. Imágenes mediante SEM de la pirita de Konstanz. Las imágenes tienen aumentos a) x200, b) x1000, c) x1000, d) x1000.

El análisis EDX de la pirita se realiza en la zona mostrada en la figura 3-7.

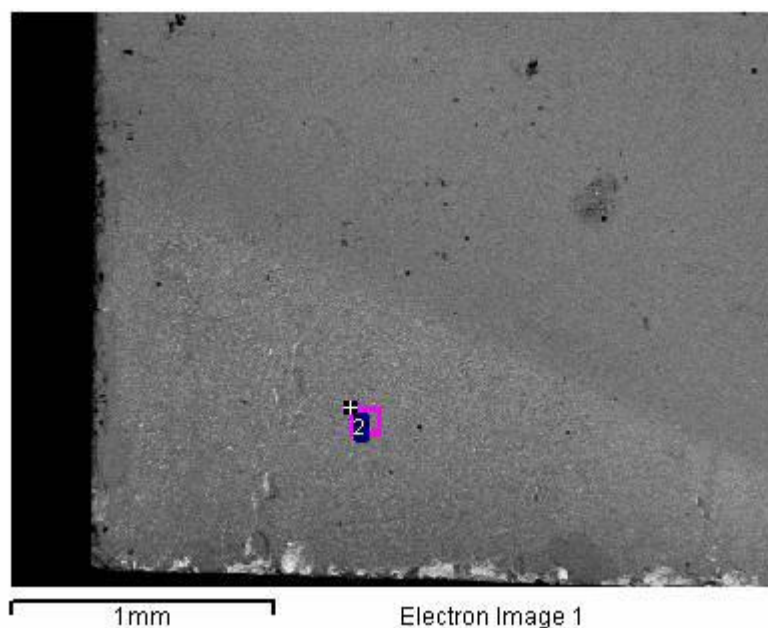


Fig. 3-7. Zona del análisis EDX de la pirita de Konstanz

Referencia	C (%at)	O (%at)	S (%at)	Ca (%at)	Fe (%at)	Au (%at)
FeS ₂ -P ₁	43.91	7.14	32.53	0	16.43	
FeS ₂ -P ₂	33.54		44.41	0	20.90	1.14
Fe S ₂ -P ₆	44.61	5.70	32.81	0	16.88	0

Tabla 3-3. Composición %at de la pirita en la muestra de Konstanz.

En las medidas realizadas se obtiene una composición atómica de $S/Fe = 2.0 \pm 0.1$ muy cercana a la nominal. No se detecta la presencia de otros elementos. En este caso los bloques sometidos a esfuerzos de compresión similares a los realizados sobre la pirita de La Rioja (debidos al montaje del dispositivo), no generan fracturas en ninguno de los bloques sometidos a ensayo, confirmando el efecto de esas regiones sobre las propiedades mecánicas. Finalmente, remarcar que, al igual que en otro tipo de pirita, la señal del elemento oro proviene de la evaporación realizada para los contactos en los bloques necesarios para el montaje del dispositivo.

3.3 Las propiedades de transporte: coeficiente Seebeck, resistividad y conductividad térmica.

a) Pirita de La Rioja:

En el caso de la pirita proveniente de La Rioja se observan los siguientes valores de voltaje en función de la diferencia de temperatura entre el lado caliente y el lado frío. Tal como muestra la figura 3-8, exhibe conductividad tipo “n”, con un coeficiente Seebeck igual a $-627 \pm 20 \mu V K^{-1}$. Las medidas realizadas en otras piezas dan lugar a una dispersión de $\pm 10\%$ del anterior valor atribuido a diferencias composicionales entre ellas.

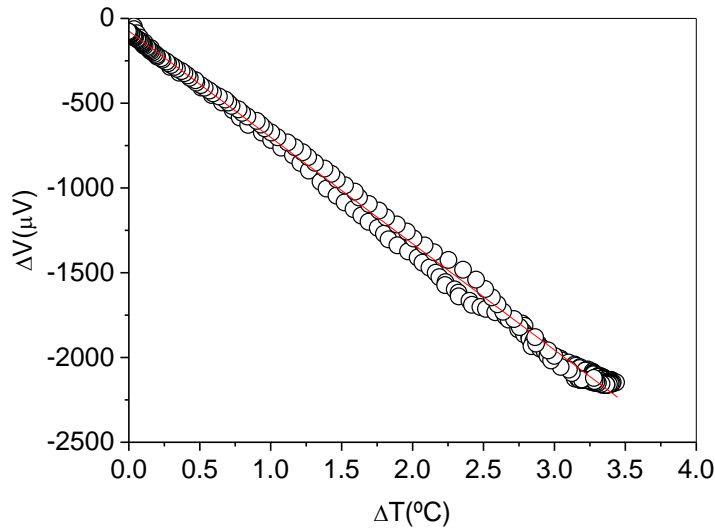


Fig. 3-8. ΔV vs ΔT en la pirita de La Rioja. El coeficiente Seebeck viene dado por la pendiente.

b) Pirita de Konstanz:

En el caso de la pirita proveniente de Konstanz se observan los siguientes valores de voltaje en función de la diferencia de temperatura entre el lado caliente y el lado frío:

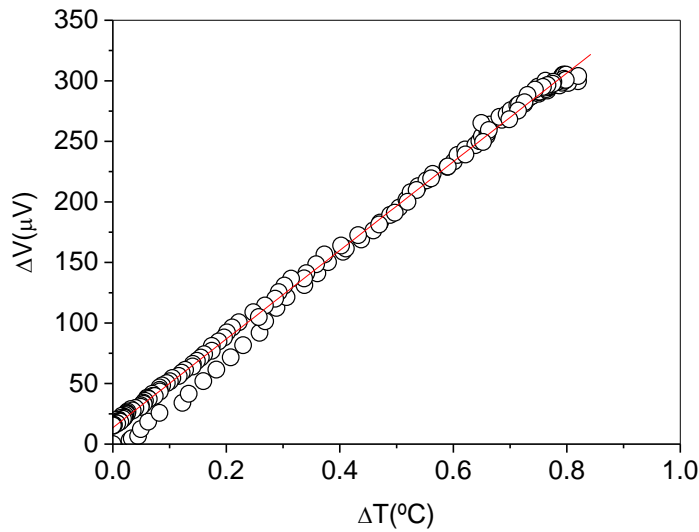


Fig. 3-9 ΔV vs ΔT en la pirita de Konstanz. El coeficiente Seebeck viene dado por la pendiente.

La pirita de Konstanz tal como muestra la figura 3-9, exhibe una conductividad tipo “p”, con un coeficiente Seebeck igual a $+366 \pm 10 \mu V K^{-1}$. El valor es sustancialmente menor al obtenido en la pirita de La Rioja. Al igual que en el caso anterior, la dispersión de las medidas del coeficiente Seebeck entre diferentes piezas es del orden de un $\pm 10\%$. Finalmente, es conveniente destacar que ambos valores del coeficiente Seebeck son relativamente altos comparado con la mayoría de los valores de las piritas citadas anteriormente.

3.4 Resistividad eléctrica.

La resistividad se ha medido mediante el método de Van der Pauw con cuatro puntas descrito en el Capítulo 2. En este caso se ha dispuesto de dos placas cortadas de pequeño espesor. Se han realizado en cada uno de las placas varias medidas en ambas caras y en diferentes zonas. El espesor de las muestras es $500 \pm 25 \mu m$. El valor que se considera de la resistividad es el

valor medio de los resultados obtenidos. De esta manera obtenemos la resistividad de la pirita de La Rioja de $2.4 \pm 0.1 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$ y la de Konstanz de $7.7 \pm 0.1 \Omega\text{cm}$.

Estas medidas de propiedades de transporte nos permiten obtener los valores de factor de potencia. La pirita de origen La Rioja exhibe valores elevados en comparación con los materiales existentes en el sector termoelectrico, mostrando un valor de $1.6 \pm 0.1 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$. No obstante la pirita de origen Konstanz muestra un factor de potencia 2 órdenes menor con un valor de $1.7 \pm 0.5 \times 10^{-6} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ atribuido principalmente a su mayor resistividad. Este valor de factor de potencia de la pirita se encuentra dentro del orden de magnitud del encontrado en otros sulfuros naturales como la galena ⁹.

3.5. Conductividad térmica

La conductividad térmica se obtiene mediante el método de Van der Pauw térmico descrito en el Capítulo 2. Las medidas se realizan únicamente en una pieza de cada una de las piritas investigadas. Los resultados son similares para los dos tipos de pirita i.e. $27 \pm 4 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ para la pirita de la Rioja y $30 \pm 5 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ para la de Konstanz. Estos valores se encuentran dentro del rango esperado de conductividades térmicas de la pirita mineral ^{3, 8}.

4 DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL MÓDULO

Las tablas 4-1 y 4-2 muestran las propiedades físicas (dimensiones, densidad, etc...) de los bloques seleccionados de FeS₂.

Muestra	Peso (g)	Largo (mm)	Ancho (mm)	Alto (mm)	Sección (mm ²)	Volumen (mm ³)	Densidad (kg/m ³)
K ₁	0.1956	2.80	3.00	4.90	8.40	41.2	4,752±5
K ₂	0.2128	3.00	3.00	4.90	9.00	44.1	4,827
K ₃	0.1443	2.20	3.10	5.05	6.82	34.4	4,190
K ₄	0.2037	2.80	3.00	4.90	8.40	41.2	4,950
K ₅	0.2049	3.00	3.00	4.90	9.00	44.1	4,648
K ₆	0.1772	2.45	2.95	5.00	7.23	36.1	4,905
K ₇	0.1995	2.75	3.10	4.90	8.53	41.8	4,778
K ₈	0.1919	2.95	3.00	4.80	8.85	42.5	4,519
K ₉	0.1997	2.75	3.10	4.90	8.53	41.8	4,781
K ₁₀	0.2081	2.75	3.40	4.95	9.35	46.3	4,497
K ₁₁	0.201	2.75	3.05	4.80	8.39	40.3	5,007
K ₁₂	0.1990	2.75	3.05	4.85	8.39	40.7	4,893
K ₁₃	0.1846	2.75	2.95	4.80	8.11	38.9	4,742
K ₁₄	0.2025	2.80	3.00	4.90	8.40	41.2	4,921
K ₁₅	0.1997	2.85	2.95	4.85	8.41	40.8	4,899

Tabla 4-1. Dimensiones y pesos de los bloques de la pirita de Konstanz (K) tipo “p”.

Muestra	Peso (g)	Largo (mm)	Ancho (mm)	Alto (mm)	Sección (mm ²)	Volumen (mm ³)	Densidad (kg/m ³)
N ₁	0.3039	3.50	3.85	5.15	13.48	69.4	4,379±5
N ₂	0.2710	3.10	3.60	5.15	11.16	57.5	4,715
N ₃	0.2817	3.15	3.80	5.15	11.97	61.7	4,569
N ₄	0.2224	2.80	3.60	5.10	10.08	51.4	4,327
N ₅	0.2591	3.00	3.65	5.15	10.95	56.4	4,595
N ₆	0.2641	3.10	3.65	5.10	11.32	57.7	4,577
N ₇	0.2771	3.15	3.80	5.10	11.97	61.0	4,539
N ₈	0.2024	2.80	3.10	5.10	8.68	44.3	4,574
N ₉	0.2662	3.10	3.60	5.05	11.16	56.4	4,723
N ₁₀	0.2014	2.80	3.10	5.10	8.68	44.3	4,551
N ₁₁	0.2020	2.80	3.10	5.10	8.68	44.3	4,565
N ₁₂	0.2572	3.10	3.60	5.10	11.16	56.9	4,518
N ₁₃	0.2590	3.00	3.70	5.00	11.10	55.5	4,667
N ₁₄	0.2016	2.80	3.05	5.10	8.54	43.6	4,630
N ₁₅	0.2648	3.00	3.70	5.10	11.10	56.6	4,678

Tabla 4-2. Dimensiones y pesos de los bloques de la pirita de La Rioja (N) tipo “n”.

Con el objeto de conocer la resistencia de contacto de los bloques, la resistividad obtenida tal como se comenta en el punto 3.4 junto con las dimensiones mostradas en las tablas 4-1 y 4-2, nos permiten calcular la resistencia de dichos bloques. Estos valores obtenidos se comparan con los medidos directamente sobre los bloques donde ha sido evaporado oro, tal como se muestra en las tablas 4-3 y 4-4. Los valores difieren ligeramente debido tanto al efecto de resistencia de contacto como a la posible existencia de defectos morfológicos de los bloques.

Muestra	R_medida (Ω)	R_calculada (Ω)	R_contacto (Ω)
K ₁	48.3	45.06	3.24
K ₂	49.2	42.05	7.15
K ₃	69.9	57.20	12.70
K ₄	73.2	45.06	28.14
K ₅	126.8	42.05	84.75
K ₆	54.1	53.44	0.66
K ₇	54.8	44.40	10.40
K ₈	42.4	41.89	0.51
K ₉	113.4	44.40	69.00
K ₁₀	73.1	40.89	32.21
K ₁₁	57.3	44.20	13.10
K ₁₂	125.5	44.67	80.83
K ₁₃	63.5	45.70	17.80
K ₁₄	31.9	45.06	-13.16
K ₁₅	78.9	44.56	34.34

Tabla 4-3. Resistencia eléctrica de los bloques de la pirita de Konstanzt (K) tipo “p”.

Muestra	R_medida (Ω)	R_calculada (Ω)	R_contacto (Ω)
N ₁	5.3	0.92	4.38
N ₂	7.2	1.11	6.09
N ₃	2.2	1.03	1.17
N ₄	4.2	1.21	2.99
N ₅	5.7	1.13	4.57
N ₆	2.8	1.08	1.72
N ₇	2.5	1.02	1.48
N ₈	10.3	1.41	8.89
N ₉	1.9	1.08	0.82
N ₁₀	3.9	1.41	2.49
N ₁₁	11.8	1.41	10.39
N ₁₂	6.5	1.10	5.40
N ₁₃	2.3	1.08	1.22
N ₁₄	5.5	1.43	4.07
N ₁₅	7.2	1.10	6.10

Tabla 4-4. Resistencia eléctrica de los bloques de la pirita de La Rioja tipo “n” (N).

Se seleccionan los bloques de pirita más óptimos (menos resistivos) para construir una matriz de 6x4 piezas (Fig 4-1) teniendo en cuenta la alternancia en la disposición de bloques de tipo “p” y de tipo “n” para la realización de las conexiones (Fig.4-2). Al conectarse todas las piezas en serie se obtiene la resistencia total mínima de 750 Ω a temperatura ambiente.

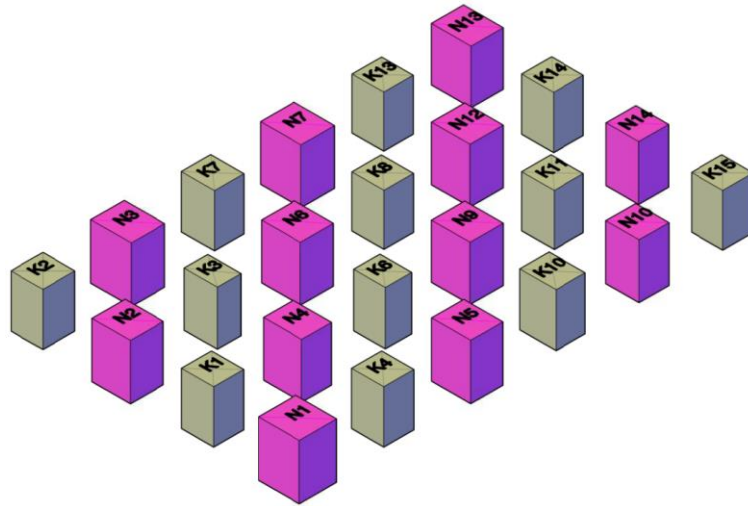


Fig. 4-1. Matriz de las piritas semiconductoras tipo "p" y tipo "n".

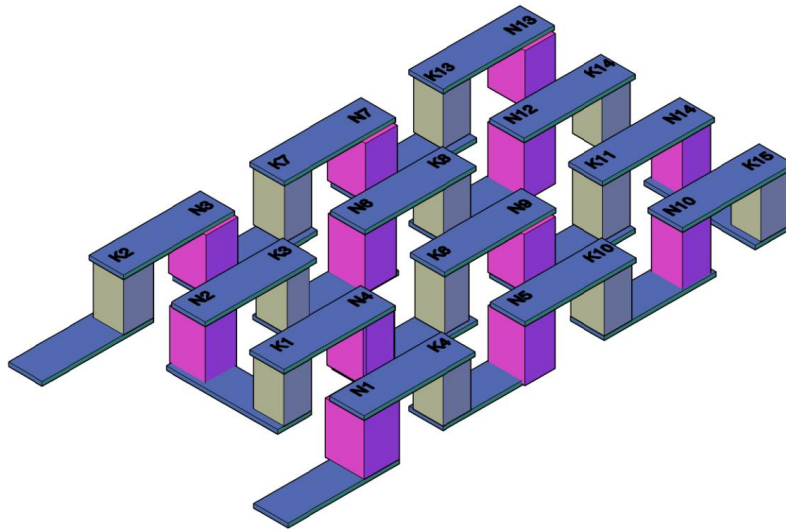


Fig. 4-2. Esquema de conexión de los bloques de la piritas tipo "p" y la tipo "n".

Para el cumplimiento del objetivo fundamental, que trata de realizar un dispositivo termoelectrico educativo, se diseña el mismo de tal manera que sea fácilmente desmontable. Por lo tanto una de las cuestiones principales consiste en la creación de contactos eléctricos únicamente por presión, evitando soldaduras entre materiales. Al evitar la soldadura, se debe situar una matriz para garantizar la estabilidad y guía de los bloques semiconductores (Fig.4-3). Para ello se usa una pieza de metacrilato con perforaciones pasantes que permitan situar los bloques de semiconductor totalmente guiados en su interior. Las limitaciones del metacrilato como material matriz del dispositivo se encuentran fundamentalmente relacionadas con la rigidez del material. Dicha rigidez es necesaria para mantener la estructura del dispositivo de tal manera que no se pierda la presión de apriete de contactos. Por lo tanto la temperatura máxima para el funcionamiento del dispositivo se establece en un valor inferior a 100°C, en la cual el metacrilato empeora sus propiedades mecánicas (se deforma). El uso del metacrilato como matriz impide disponer de distancias menores entre bloques, y aumentar su número en el área que ocupa el modulo termoelectrico.

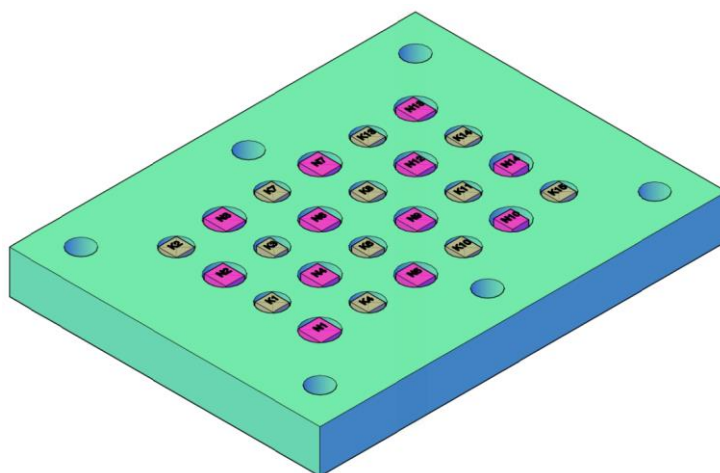


Fig. 4-3. Matriz de metacrilato con los bloques de la pirita tipo "p" y la tipo "n".

Para que los contactos entre semiconductores se realicen por presión se dispone de un tapón de cobre en cada uno de los semiconductores y en ambos lados (frio y caliente). Los contactos eléctricos entre los semiconductores se realizan por lo tanto conectando con hilo de cobre estas tapas. La mejora del contacto entre la tapa de cobre y el semiconductor se realiza con presión, contando con un tornillo de apriete cuyo soporte es la placa de cobre (Figuras 4-4 y 4-5). Esta presión influye drásticamente en la resistencia finalmente obtenida que puede variar entre 750 Ω y 1750 Ω con ligeras variaciones de presión.

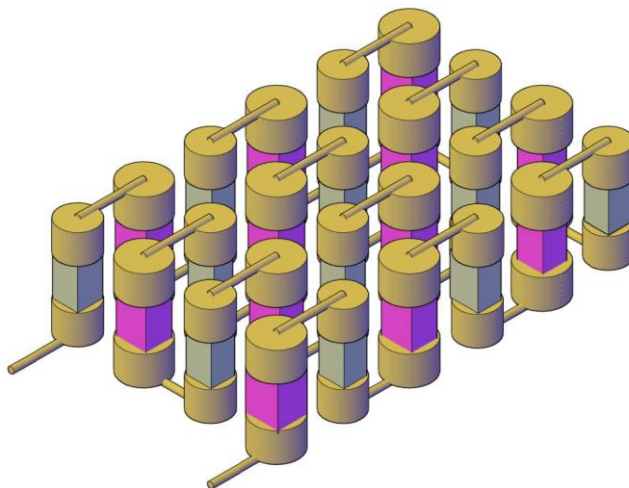


Fig. 4-4. Conexiones de cobre en los bloques de la pirita tipo "p" y la tipo "n".

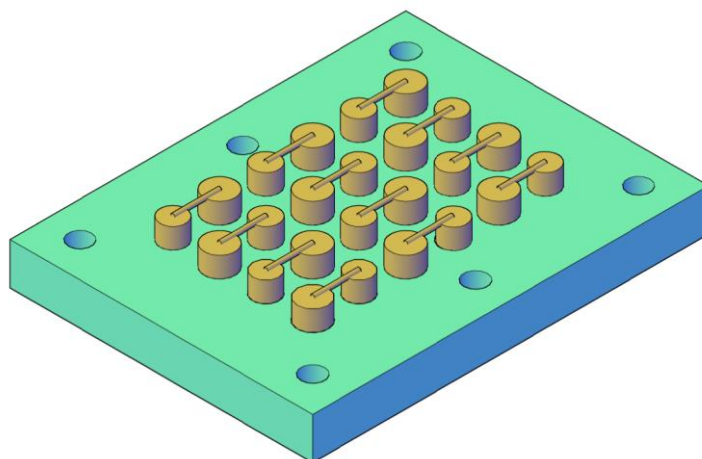


Fig. 4-5. Integración en la matriz de metacrilato de los bloques y las conexiones.

Para la realización de las interfaces de los bloques de pirita con los focos frío y caliente se necesitan materiales aislantes eléctricos con alta conductividad térmica, para evitar el cortocircuito entre los bloques semiconductores y mantener las diferencias de temperatura en el material termoeléctrico. En general estas condiciones se cumplen usando placas cerámicas. El alto coste de estas placas cerámicas nos ha llevado a construir un sistema alternativo basado en dos materiales. Por una parte se utilizan placas de cobre que tienen alta conductividad térmica realizando el aislamiento eléctrico mediante una lámina de Kapton®, que se dispone entre las placas de cobre y los semiconductores (Figura 4-6).

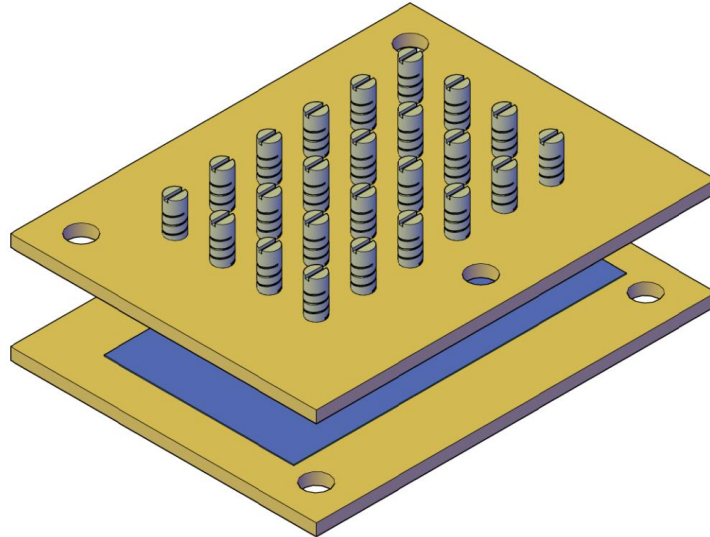


Fig. 4-6. Placas de cobre exteriores con lámina de Kapton® interior. Vista de los tornillos de apriete de los contactos.

El ensamble del dispositivo se realiza tratando de no disponer de caminos preferenciales en relación a la conducción térmica, de tal manera que los anclajes se dispondrán entre la placa fría y la matriz de metacrilato, y la placa caliente y la matriz de metacrilato en diferentes posiciones tal como se muestra la Fig.4-7.

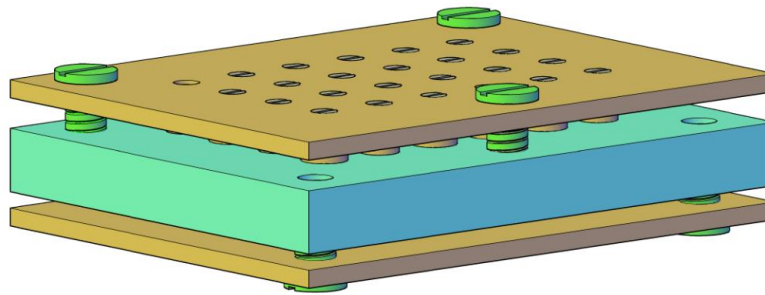


Fig. 4-7. Módulo ensamblado.

Un esquema final del módulo se muestra en la figura 4-8 y una foto del módulo construido en la 4-9.

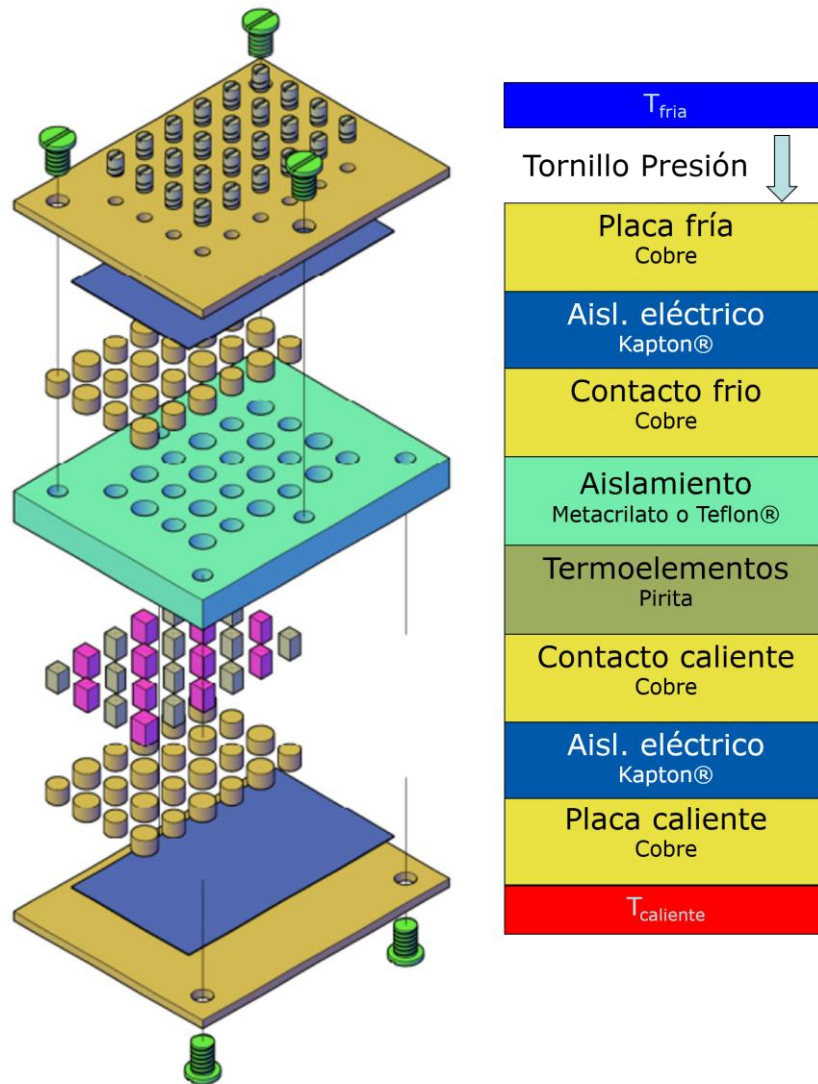


Fig. 4-8. Esquema final del dispositivo ¹⁰.

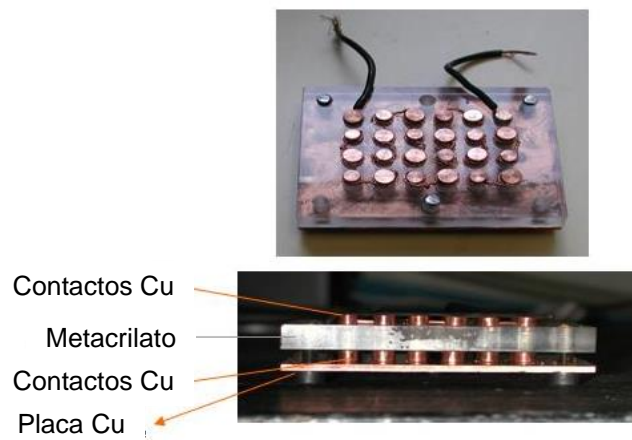


Fig. 4-9. Dispositivo construido.

5 FUNCIONAMIENTO DEL MÓDULO. DISCUSIÓN

5.1 Caracterización térmica del módulo

Para caracterizar las propiedades térmicas del módulo, se investiga su comportamiento bajo la aplicación de una diferencia de temperatura entre sus caras. Para ello se coloca el módulo bajo una situación de refrigeración no forzada i.e. se calienta un lado del dispositivo con una resistencia de 0.5 W de potencia refrigerándose la otra cara por convección en aire de forma natural. En todos los casos se mide la temperatura en ambos lados (frio y caliente) con 2 termopares tipo situados en las piezas de contacto de Cu. Las temperaturas se recogen con tarjetas de adquisición y son enviadas a un PC. La figura 5-1 muestra la evolución de la temperatura del lado caliente (T_c) del lado frio (T_f) durante el proceso de calentamiento y enfriamiento.

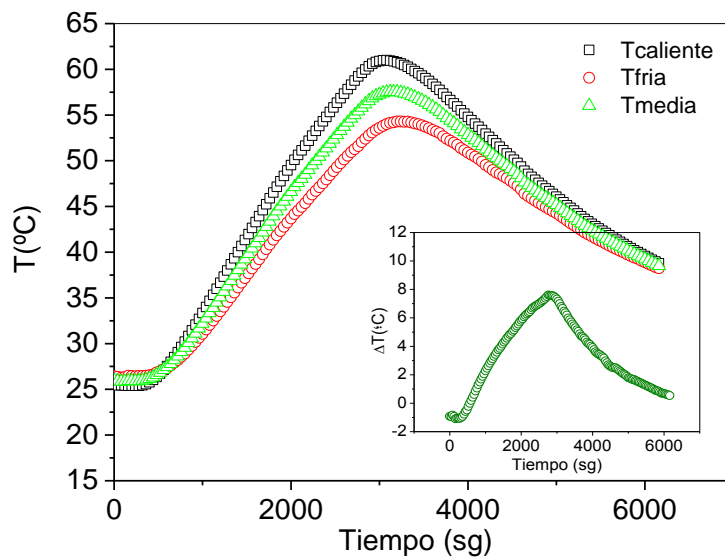


Fig. 5-1. Temperaturas y diferencia de temperatura entre los extremos del módulo con refrigeración natural.

Así mediante refrigeración natural, el módulo es capaz de alcanzar una diferencia de temperatura entre sus extremos de 6°C a una temperatura media de dispositivo de 55°C. Este valor puede aumentar ligeramente si el lado frío del módulo es refrigerado. Por ejemplo, se han hecho pruebas mediante refrigeración forzada con una mezcla de agua/hielo y la diferencia de temperatura alcanza ~10°C a una temperatura media de 45°C.

Para caracterizar el dispositivo eléctricamente, se ha utilizado la configuración de refrigeración natural, que establece un gradiente suficiente y que permitirá unas condiciones razonables de trabajo en una fuente de calor disponible habitualmente (~60°C de temperatura).

En dispositivos termoelectrónicos comerciales se caracterizan los dispositivos en una variedad de rangos de temperatura, siendo usual el empleo de temperaturas de foco frío fijas de 50°C cuando se presentan temperaturas de foco caliente de hasta 230°C. No obstante depende de la aplicación la obtención de estos gradientes de temperatura.

5.2 Caracterización eléctrica del dispositivo

La caracterización eléctrica del dispositivo se realiza mediante la realización de un circuito donde el generador fotovoltaico se conecta a una resistencia de carga variable, midiendo en dicho circuito la intensidad (Multímetro Keithley 177 Microvolt DMM) y la tensión (Multímetro Keithley 197 Microvolt DMM) tal como muestra la figura 5-2. La medida de temperatura se realiza tal como se ha comentado en el punto anterior.

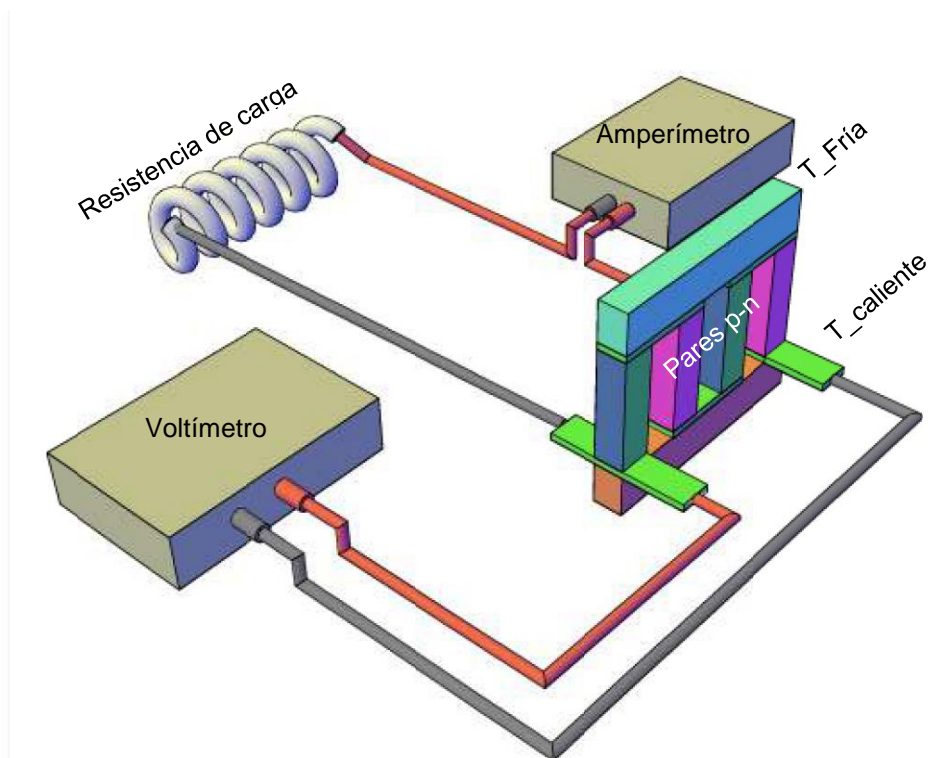


Fig. 5-2. Esquema eléctrico del sistema utilizado para la caracterización del módulo termoelectrico

En primer lugar, como el módulo se encuentra formado por piezas de pirita y dado su carácter semiconductor es esperable que la resistencia total del módulo se vea moderadamente afectada por la temperatura de funcionamiento. La Fig.5-3 muestra este efecto, observándose como la resistencia decrece hasta la mitad de su valor al aumentar la temperatura de 25°C a 60°C tal como se espera en un compuesto de carácter semiconductor.

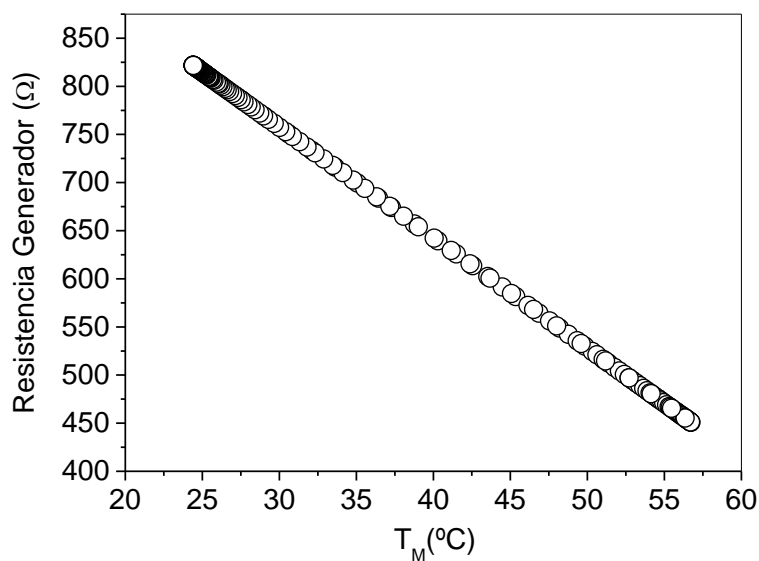


Fig. 5-3. Comportamiento de la resistencia del módulo frente a la temperatura media.

Se realiza la caracterización, con el dispositivo en circuito abierto, con una temperatura máxima en el lado caliente de 60°C, y con convección natural de aire en lado frio. De esta manera se alcanza una diferencia de temperatura entre los extremos de los semiconductores de unos 6°C.

Una vez se alcanza el equilibrio se procede posteriormente a la conmutación de resistencias de carga de tal manera que en cada punto se toma una medida del voltaje generada, intensidad generada y temperaturas de lado frío y caliente. Los resultados que se obtienen de voltaje e intensidad generada en función de la resistencia de carga son los que se muestran en la figura 5-4.

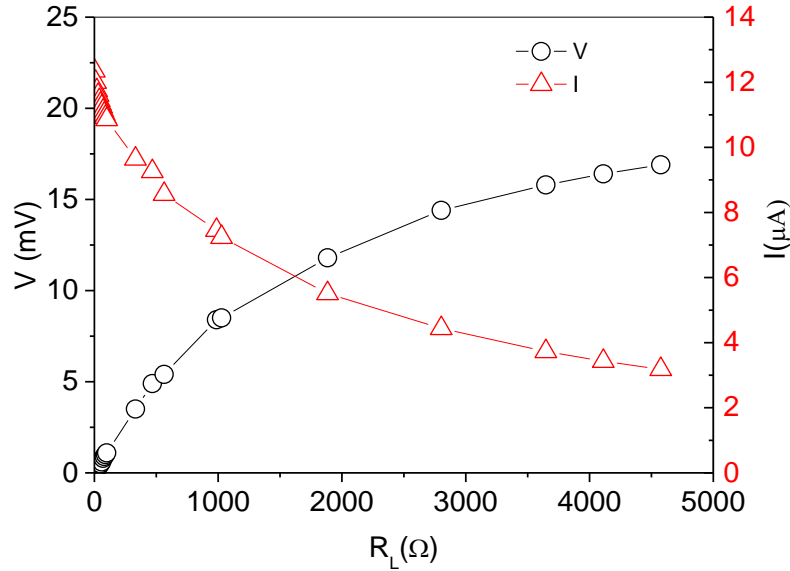


Fig. 5-4. Curvas de diferencia de voltaje e intensidad en función de la resistencia de carga. Los valores se han obtenido con $\Delta T = 6^\circ C$.

Los voltajes obtenidos en circuito abierto son cercanos a 25 mV. Estos valores son relativamente elevados (se debe tener en cuenta que el coeficiente Seebeck es elevado para este tipo de material). En módulos comerciales construidos con Bi_2Te_3 se encuentran valores de circuito abierto de 250 mV para similares diferencias de temperatura debido al mayor número de pares tipo "n" y tipo "p" por área del dispositivo. Por otra parte los 12 pares "n" y "p" son capaces de generar un valor de termopotencial máximo de $\sim 12 \text{ mVK}^{-1}$, que implicaría un voltaje de $\sim 72 \text{ mV}$ con una diferencia de temperaturas de $6^\circ C$. Sin embargo, el valor obtenido es menor, lo que indica que la diferencia de temperaturas entre los extremos de los bloques de pirita es sustancialmente menor a la medida. Por el contrario, las corrientes son muy pequeñas ($\sim \mu A$) revelando la alta resistividad de las piezas así como el efecto de la resistencia de contacto.

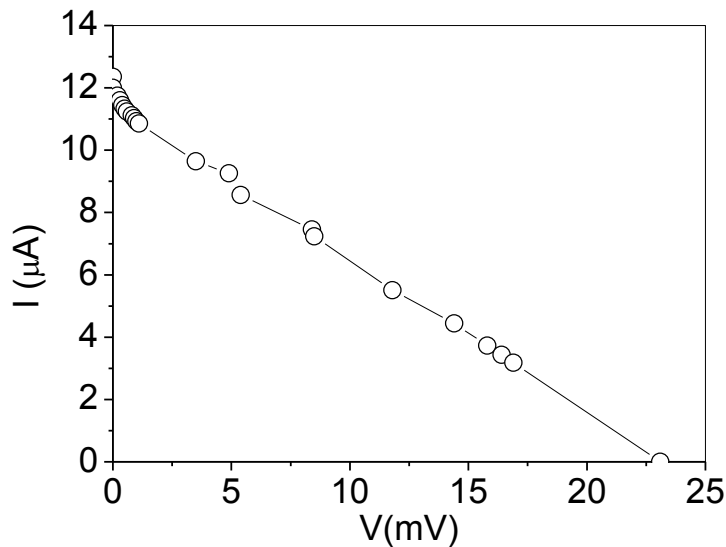


Fig. 5-5. Curva I-V del módulo. Los valores se han obtenido con $\Delta T = 6^\circ C$.

Con las tensiones e intensidades obtenidas se traza la curva I-V del dispositivo que se muestra en la figura 5-5. La forma es completamente diferente a la que se obtiene en células fotovoltaicas y refleja el carácter particular del generador termoelectrico que es análogo a un circuito compuesto por una fuente de voltaje y una resistencia interna unido a una resistencia de carga

La potencia del dispositivo se encuentra en el rango de 10-100 nW tal como se observa en la figura 5-6. Esta potencia es mucho menor a las encontradas en módulos termoelectricos comerciales fabricados con Bi_2Te_3 que muestran potencias de ~ 10 mW (módulo TG12-6, Marlow Industries Industries, inc) donde observamos para la misma superficie de modulo una mayor cantidad de material, estando optimizada su instalación. La potencia máxima del dispositivo se obtiene cuando la resistencia de carga tenga un valor igual al de la resistencia interna del módulo. La figura 5-6 muestra como la potencia máxima se encuentra entre 750 y 2500 Ω , rango que incluye al valor de resistencia interna anteriormente citado.

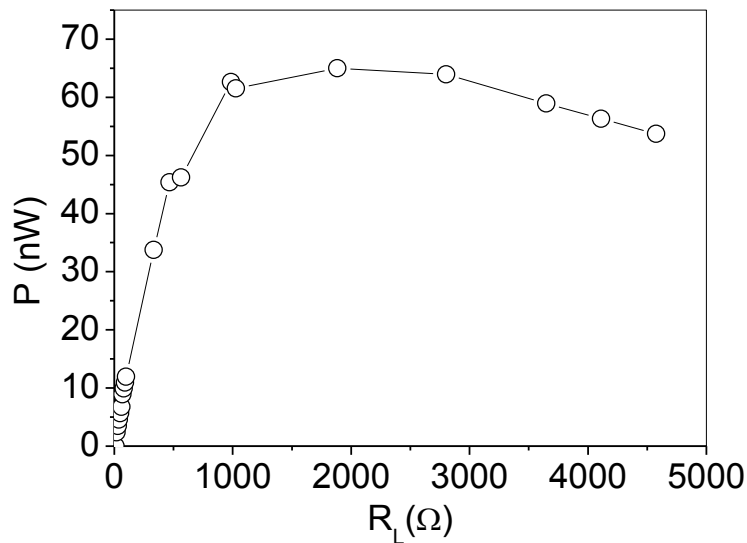


Fig. 5-6. Curva de potencia-resistencia de carga. Los valores se han obtenido con $\Delta T = 6^\circ\text{C}$.

Se realiza una medición en continuo con medidas tomadas cada 2 sg del dispositivo funcionando bajo diferentes resistencias de carga, donde se muestra su influencia en el voltaje generado por el dispositivo, temperatura media y el gradiente (figura 5-7). Se observa que la temperatura media no se ve afectada de manera relevante con el cambio de dicha resistencia de carga.

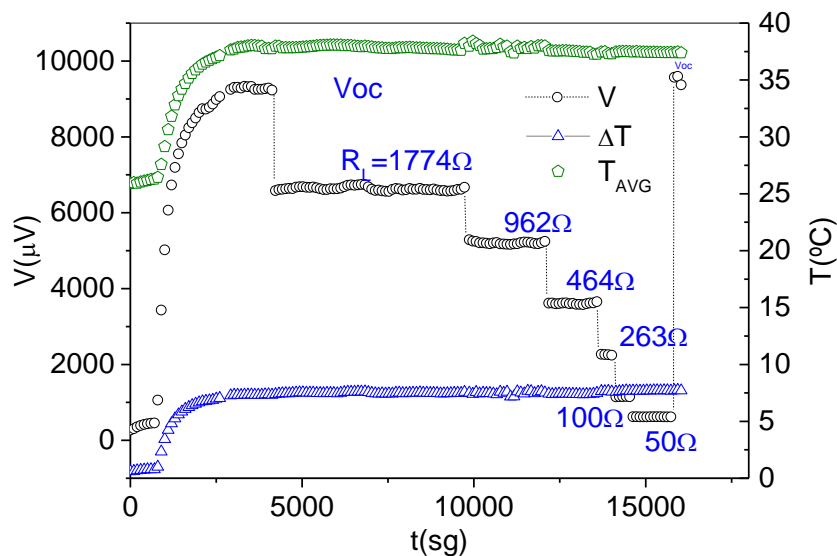


Fig. 5-7. Voltaje y temperatura media del módulo termoelectrico en función de la resistencia de carga

Finalmente es interesante observar el comportamiento de la diferencia de temperaturas del módulo en función de la carga aplicada (Fig. 5-8). La diferencia disminuye 1°C al aumentar la resistencia de carga desde una situación inicial en cortocircuito. El origen puede estar relacionado con la aparición de los dos efectos (efecto Joule y el efecto Peltier) relacionados con la corriente que atraviesa el dispositivo. Mientras, el efecto Joule elevaría la temperatura por igual en ambos lados del dispositivo, el efecto Peltier disminuiría la temperatura del lado caliente y aumentaría la del frío, disminuyendo el gradiente de temperaturas a lo largo del módulo disponible.

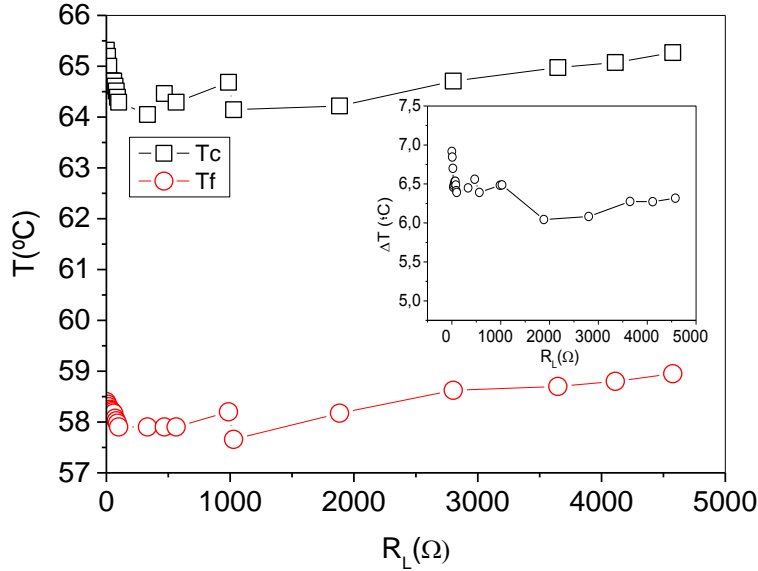


Fig. 5-8. Curvas de la temperatura del lado frío y del caliente del módulo en función de la resistencia de carga. Los valores se han obtenido con $\Delta T = 6^\circ\text{C}$.

Se realizan cálculos maximizando la potencia del módulo como generador ¹¹. La intensidad y la potencia suministradas por un generador se representan con las siguientes ecuaciones:

$$I = \frac{S' \cdot \Delta T}{r + R_L} \quad 5-1$$

$$P = I^2 \cdot R_L = \frac{S'^2 \cdot \Delta T^2 \cdot R_L}{(r + R_L)^2} \quad 5-2$$

Donde:

$$r = \sum_{i=0}^n r_{pi} + \sum_{i=0}^m r_{ni} \quad 5-3$$

$$S' = n \cdot S_p - m \cdot S_n \quad 5-4$$

Siendo r_{pi} y r_{ni} la resistencia interna de cada una de las piezas de conductividad tipo "p" y tipo "n" respectivamente, n el número de bloques de pirita tipo "n", m el número de bloques de pirita tipo "p", S_p y S_n los coeficientes Seebeck de las piritas tipo "p" y tipo "n", respectivamente, R_L la resistencia de carga y ΔT el gradiente de temperatura.

La potencia máxima del dispositivo se da cuando la resistencia de carga R_L es igual a la resistencia interna del generador r . Por lo tanto la potencia máxima se expresa como:

$$P_{max} = \frac{S'^2 \cdot \Delta T^2}{4 \cdot R_L} \quad 5-5$$

Tomando la resistencia interna como la suma de todas las resistencias de los bloques de pirita se tiene una $R=500\ \Omega$. La diferencia de temperatura medida que se dispone es de $\Delta T=6^\circ\text{C}$. Con estos valores asumiendo que no existe modificación de los mismos debidos a temperatura a lo largo de la realización de la medida, tendremos una curva de potencia para el dispositivo tal como se muestra en la figura 5-9.

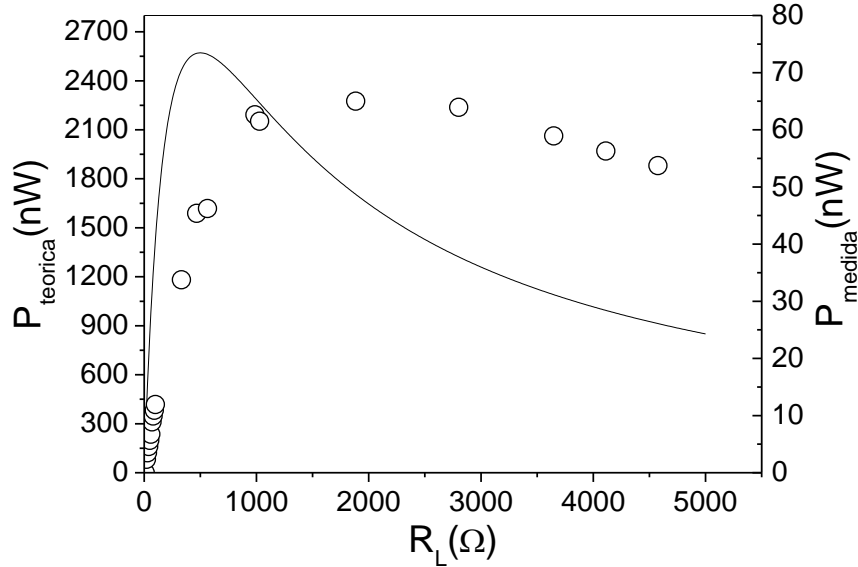


Fig. 5-9. Comparación de la curva de potencia teórica con la curva de potencia medida del dispositivo. La línea continua y los círculos representan la potencia teórica y la medida, respectivamente.

Como se puede observar la forma de la curva es similar a la obtenida experimentalmente. Sin embargo, tanto los valores de potencia como el punto de máxima potencia son diferentes. Así, los valores de potencia reales son ~40 veces menores que los teóricos y el valor de la resistencia de carga correspondiente al punto de máxima potencia se desplaza a resistencias mayores en los datos experimentales.

Hay que observar que en el cálculo de la potencia máxima no se tiene en cuenta el valor de la conductividad térmica por lo que solo depende de la resistencia y del coeficiente Seebeck de los materiales empleados, así como el gradiente de temperatura. Según la expresión anterior (ecuación 5-2), el alto valor de la resistencia del módulo (pirita y contactos) podría ser el origen de la baja potencia que muestra. Pero existe otro problema de origen térmico que se asocia al gradiente de temperatura disponible. Es en este gradiente donde se debe expresar el valor de la conductividad térmica ya que para las mismas condiciones de trabajo conductividades térmicas menores permitirán gradientes de temperatura mayores y viceversa. Es en el contacto del cobre con los bloques de pirita donde se debe observar la explicación a ese problema, ya que el contacto térmico entre materiales determina el gradiente final obtenido. El gradiente térmico que correspondería al valor de 65 nW como potencia máxima con las mismas condiciones establecidas en los cálculos anteriores arrojarían una cifra de gradiente de temperatura de $1.3 \pm 0.1\ ^\circ\text{C}$ en los bloques de pirita. Este valor explicaría lo comentado respecto a las tensiones de circuito abierto obtenidas, discutido en el punto 5.2.

Finalmente, se obtiene la eficiencia del módulo que viene dada por la siguiente expresión ¹¹ (5-6):

$$\eta = \frac{P}{Q_h} = \frac{\Delta T}{T_h} \cdot \frac{\frac{m}{m+1}}{1 + \frac{\kappa r(m+1)}{S'^2 \cdot T_h} - \frac{\Delta T}{2 \cdot T_h \cdot (m+1)}} \quad 5-6$$

Donde κ (conductancia térmica) se calcula tal como se muestra en la siguiente ecuación

$$\kappa = \frac{n \cdot \lambda_p \cdot A_p}{l_p} + \frac{m \cdot \lambda_n \cdot A_n}{l_n} \quad 5-7$$

Siendo λ_n y λ_p , la conductividad térmica, A_n y A_p la sección media de los bloques de pirita y l_p y l_n la longitud de los bloques de pirita, de tipo “p” y de tipo “n” respectivamente, T_h la temperatura del lado caliente y m la relación existente entre la resistencia de carga R_L y la resistencia interna ($=R_L/r$).

De esta manera se calcula la eficiencia considerando la conductividad térmica de ambas piritas obtenida anteriormente. La eficiencia obtenida se observa en la figura 5-10 teniendo en cuenta que el gradiente de temperatura de trabajo es el obtenido anteriormente en el bloque de pirita e igual a 1.3 ± 0.1 °C. Se observan 3 escenarios dependiendo de la resistencia interna del dispositivo.

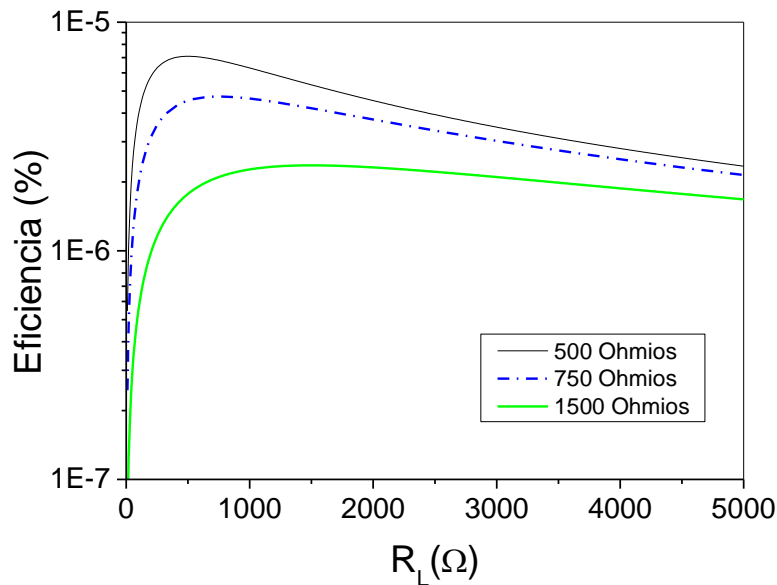


Fig. 5-10. Curva de rendimiento teórico del dispositivo con diferentes resistencias de dispositivo.

Se observa que el rendimiento del dispositivo es muy bajo ($<10^{-5}\%$), debido fundamentalmente a la alta resistencia eléctrica del mismo, y al bajo gradiente obtenido en los bloques de pirita. Si se consiguieran diferencias de temperatura de 180° C (similar a los usuales en módulos comerciales de Bi_2Te_3) la eficiencia aun alcanzaría un valor 3 órdenes de magnitud menores al de este material. Es necesario por lo tanto contar con materiales con menor resistividad eléctrica para conseguir valores de mayor eficiencia y potencia eléctrica, adecuándose además a cargas resistivas más lógicas no tan altas como las consideradas en este estudio. También es importante disponer de bloques de pirita con menor conductividad térmica con el fin de conseguir mejores gradientes de temperatura. Finalmente, es importante también disponer de una temperatura de trabajo mayor para elevar el rendimiento del módulo además de reducir el valor de resistencia del mismo que, en nuestro caso está limitado por el uso del metacrilato.

6 CONCLUSIONES Y REALIZACIONES

Se ha diseñado, construido y caracterizado un módulo termoelectrico constituido por 24 bloques de pirita mineral con fines principalmente didácticos. El módulo presenta potencias cercanas a $0.1\mu\text{W}$ y voltajes en circuito abierto de $\sim 30\text{ mV}$. La resistencia interna del módulo a temperatura ambiente es de $750\ \Omega$, resistencia muy elevada con respecto a las cargas usuales existentes para trabajar dando la máxima potencia posible ($R_L=r$). Su eficiencia es de $3 \times 10^{-6}\%$.

El módulo permite investigar no solo el comportamiento termoelectrico de matrices de 6×4 con otros materiales, sino también otro tipo de configuraciones, tal como la evaluación de elementos por separado, pares de elementos etc., siendo además, las diferentes partes del módulo extraíbles, lo que refuerza su objetivo didáctico.

La eficiencia del módulo está limitada por dos razones. La primera está relacionada con las propiedades intrínsecas de la pirita, concretamente su alta conductividad térmica y su alta resistividad. Se debería disminuir 1 orden de magnitud la conductividad térmica y entre 1 y 2 órdenes la resistividad. La segunda es debida al objetivo didáctico del módulo que lleva a que las resistencias de los contactos sean elevadas, el número de pares no esté optimizado a la superficie del módulo y que tenga una temperatura máxima de uso demasiado baja.

Estos inconvenientes sugieren varias líneas a seguir para su optimización, desde utilizar piritas sintetizadas por molienda mecánica que presenten conductividades térmicas menores y con dopajes adecuados, unidas a un dispositivo que no tenga una orientación didáctica eliminando sus limitaciones, a realizar módulos basados en películas delgadas de pirita maximizando el número de pares de elementos “n” y “p”.

7 REFERENCIAS

1. Hill, P. A. & Green, R. Thermoelectricity and resistivity of pyrite from Renison Bell and Mount Bischoff, Tasmania. *Economic Geology* **57**, 579–586 (1962).
2. Banerjee, H. D., Godhaunkar, N. & Pal, U. Upgradation and studies on semiconducting properties of pyrite (FeS₂) for device applications. *Materials Letters* **10**, 99–104 (1990).
3. Kato, K., Okamoto, Y., Morimoto, J. & Miyakawa, T. The thermoelectric properties of FeS₂. *Journal of Materials Science Letters* **16**, 914–916 (1997).
4. Pridmore, D. F. & Shuey, R. T. The electrical resistivity of galena, pyrite, and chalcopyrite. *American Mineralogist* **61**, 248–259 (1976).
5. Telkes, M. Thermoelectric Power and Electrical Resistivity of Minerals. *Am. Miner.* **35**, 536–555 (1950).
6. Ioffe, A. F. *Semiconductor thermoelements and Thermoelectric cooling*. (Infosearch Limited London, 1957).
7. Ares, J. R. Mecanismo de formación y tipo de conductividad en películas delgadas de pirita. (Universidad Autónoma de Madrid, 2002).
8. Popov, P. A., Fedorov, P. P. & Kuznetsov, S. V. Thermal conductivity of FeS₂ pyrite crystals in the temperature range 50–300 K. *Crystallography Reports* **58**, 319–321 (2013).
9. Telkes, M. Thermoelectric Power and Electrical Resistivity of Minerals. *M.I.T Solar Energy Conversion Research Project* **26**,
10. Clamagirand, J. M., Ares, J. R., Ferrer, I. J. & Sanchez, C. in *9th European Conference on Thermoelectrics (ect2011)* (eds. Paraskevopoulos, K. M. & Hatzikraniotis, E.) **1449**, 450–453 (Amer Inst Physics, 2012).
11. Nemir, D. & Beck, J. On the Significance of the Thermoelectric Figure of Merit Z. *Journal of Elec Materi* **39**, 1897–1901 (2010).

Conclusiones y realizaciones.

- Se ha diseñado, realizado y caracterizado un sistema experimental que permite medir la resistencia y el coeficiente termoeléctrico de películas delgadas metálicas desde temperatura ambiente hasta 400°C en una atmósfera de azufre. El sistema se puede extender para la obtención de las propiedades de transporte de películas delgadas en otras atmósferas (argón, helio.)
- Se ha investigado el proceso de sulfuración de películas delgadas de paladio mediante el sistema de sulfuración construido y mediante síntesis "ex situ". Las películas sulfuradas han sido caracterizadas por medio de diferentes técnicas.
- La síntesis "ex situ" ha permitido determinar que la variable más relevante que afecta a las propiedades termoeléctricas del PdS es el tipo de sustrato.
- Las películas delgadas de paladio depositadas sobre vidrio se van a ver alteradas sus propiedades (estructurales y de transporte) comparadas con las depositadas sobre cuarzo al sulfurarse a temperaturas mayores de 300-350°C. Este hecho parece estar relacionado con el dopaje por sodio proveniente del sustrato de las películas de PdS.
- Gracias al sistema experimental diseñado se ha propuesto un camino de reacción del PdS que comienza por la formación de Pd₄S detectada por primera vez.
- El sistema experimental ha permitido conocer la influencia de la temperatura y la presión de azufre en el proceso de formación de PdS. En este proceso es clave una nueva variable (ni presión de azufre ni temperatura) que influye drásticamente en la cinética del proceso de sulfuración (la relación S_n/S_2 , $n>2$).
- Se han obtenido valores del coeficiente Seebeck mayores cuando la presión de azufre en el proceso de sulfuración es baja. Este hallazgo es significativo a la hora de establecer procesos de formación a escala comercial
- Se han sintetizado películas delgadas de TiS₃ por medio de la sulfuración de películas delgadas de titanio y se ha definido el marco de existencia de TiS₃ en función de la temperatura y presión de azufre. Las películas se han caracterizado mediante un amplio conjunto de técnicas experimentales.
- Aquellas películas de TiS₃ sintetizadas a alta temperatura (450°C-550°C) muestran una morfología de nanocintas, mientras aquellas sulfuradas a baja temperatura (350°C-450°C) de abanicos. Temperaturas más altas (600°C) llevan a la formación de TiS₂ con morfología hexagonal.
- La diferencia más importante entre las propiedades de ambas morfologías está relacionada con el valor del coeficiente Seebeck y de la resistividad. Mientras las nanocintas presentan un valor de $S \sim -500 \mu\text{VK}^{-1}$ y de $\rho \sim 1 \Omega\text{cm}$, los abanicos tienen valores de $S \sim -300 \mu\text{VK}^{-1}$ y de $\rho \sim 0.1 \Omega\text{cm}$, mostrando un mayor factor de potencia termoeléctrico. La diferencia es atribuida a una mayor densidad de portadores tipo "n" en los abanicos.
- Se han investigado las propiedades de transporte de TiS₃ hasta 300°C. Tanto la resistividad como el valor absoluto del coeficiente Seebeck disminuyen al aumentar la temperatura.
- Se ha analizado el proceso de descomposición del TiS₃ mediante medidas de termogravimetría y espectrometría de masas proponiéndose una ruta de descomposición del TiS₃ a través de dos eventos principales: formación de un TiS₃ con defectos y/o TiS₃-xOx ($\sim 300^\circ\text{C}$) y descomposición en TiS₂ ($\sim 450^\circ\text{C}$). La morfología del TiS₂ resultante de la descomposición conserva la forma de nanocintas.
- Se ha propuesto el siguiente mecanismo de formación del TiS₃ compuesto de varias etapas: (i) formación de óxido de titanio, (ii) difusión de azufre en la película de óxido de titanio, (iii) formación de una especie gaseosa en el interior de la película, (iv) liberación de la especie gaseosa y creación de grietas en la película, (v) reacción de la especie gaseosa con el azufre y formación de TiS₃ (g) (vi) condensación del TiS₃ sólido y formación de las diferentes morfologías de escala nanométrica.
- Se ha puesto de manifiesto la existencia de una especie gaseosa de composición TiS_x ($x \sim 1.25$) mediante evidencias de carácter morfológico y composicional.

- La formación de las diferentes morfologías (nanocintas y abanicos) está determinada por la relación de sobresaturación.
- El mecanismo propuesto puede ser extendido a otros trisulfuros del mismo grupo (ZrS_3 y HfS_3) que también presentan las mismas morfologías.
- Se ha realizado y caracterizado un módulo termoeléctrico basado en pirita mineral con fines principalmente didácticos.
- El módulo termoeléctrico es capaz de generar voltajes de mV y corrientes de μA con una diferencia de temperatura de solamente 6°C con los 12 pares de pirita mineral tipo “n” y “p”.

Apéndice

ÍNDICE

I.	APÉNDICE I: CONSIDERACIONES SOBRE LA PRESIÓN, TEMPERATURA Y COMPOSICIÓN DEL AZUFRE DURANTE LOS EXPERIMENTOS.	1
I.2	Influencia de la presión y temperatura en la presión parcial de S ₂	3
II.	APÉNDICE II: ESTABILIDAD TÉRMICA DEL SULFURO DE PALADIO.	6
II.1	Estabilidad del sulfuro de paladio investigado por medio de termogravimetría acoplada a espectrometría de masas.	6
III.	APÉNDICE III: MÉTODO ISOCINÉTICO PARA OBTENCIÓN DE MECANISMO DE DESCOMPOSICIÓN DEL TRISULFURO DE TITANIO.....	7
IV.	REFERENCIAS DE APÉNDICES.	9

I. APÉNDICE I: CONSIDERACIONES SOBRE LA PRESIÓN, TEMPERATURA Y COMPOSICIÓN DEL AZUFRE DURANTE LOS EXPERIMENTOS.

I.1.1.1 El azufre en fase sólida, líquida y gaseosa.

El azufre es un elemento no metálico que pertenece al grupo VIA de la tabla periódica. Es unas 10000 veces más abundante que el resto de los calcogenuros (Se y Te) ¹ encontrándose fácilmente en la corteza terrestre formando, principalmente, sulfuros. Además es el menos tóxico y más económico de la familia de los calcogenuros tal como se discutió en Capítulo 1 de la Tesis. Es un sólido en las condiciones estándar de 298 K y 1 atm y presenta múltiples formas alotrópicas. Su diagrama de fases se muestra en la Fig. I-1 ² presentando el punto de ebullición a una temperatura de 444.64 °C ³. Su punto crítico se da a una temperatura de 1040 °C y una presión de 180 atm ⁴.

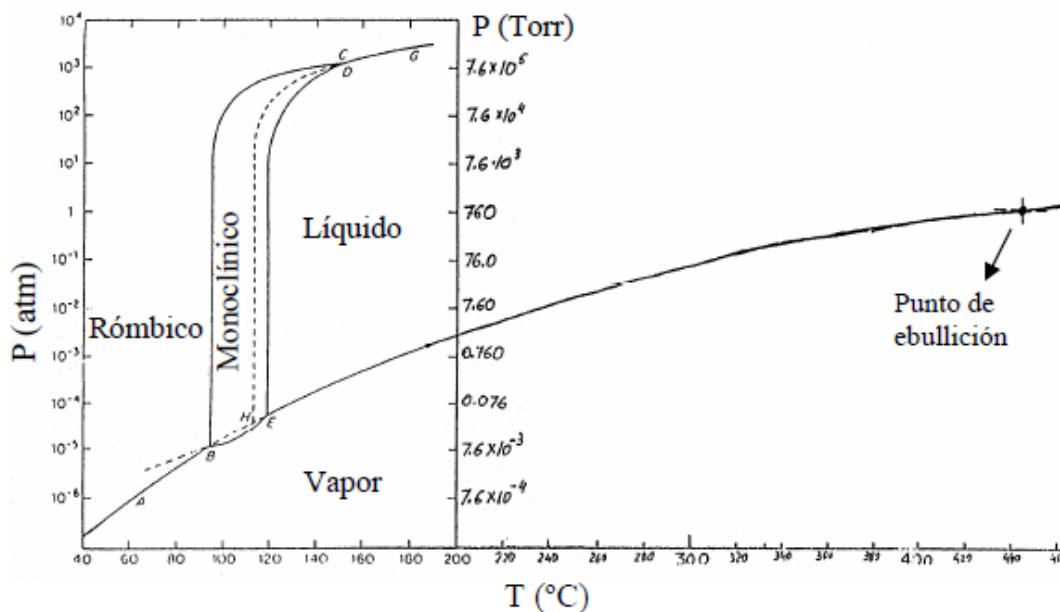


Fig. I-1. Diagrama presión-temperatura del azufre ².

En estado sólido, la estructura cristalina estable del azufre en condiciones estándar es azufre ortorrómbico (α -S), formado por anillos moleculares S_8 con una estructura ortorrómbica y con una densidad de 2.069 g/cm³. A 95.3 °C, el α -S se convierte en azufre monoclínico (β -S) que está formado, al igual que el α -S, de anillos de S_8 pero con estructura monoclínica y con una densidad de 1.94 g/cm³. En su fase β , el azufre es estable hasta 119.6 °C, temperatura a la que se produce la transformación a su fase líquida ^{5, 6}. El azufre líquido posee una apariencia y composición que varía con la temperatura a la que está sometido. Así, la concentración de las moléculas predominantes, S_8 , disminuye con la temperatura aunque es necesario más de 300 °C para que las especies con un menor número de átomos (S_4 , S_3 y S_2) aparezcan significativamente en el líquido.

Finalmente, el azufre en fase gaseosa coexiste, a cualquier temperatura, en equilibrio con el azufre en estado sólido o en estado líquido (por debajo del punto crítico). Durante los experimentos de sulfuración de la presente Tesis, el azufre va a estar con presión de vapor en equilibrio con el azufre sólido y/o líquido, en lo que se conoce como "presión de vapor saturado" o "presión de equilibrio" (correspondiente con la cantidad de azufre en fase gas que se encuentra en equilibrio con la fase del azufre que corresponda). Así, la Fig. I-2 muestra la influencia de la temperatura en la presión de azufre saturado según varias referencias ⁷ en un rango de temperaturas acorde a la investigación realizada en esta Tesis.

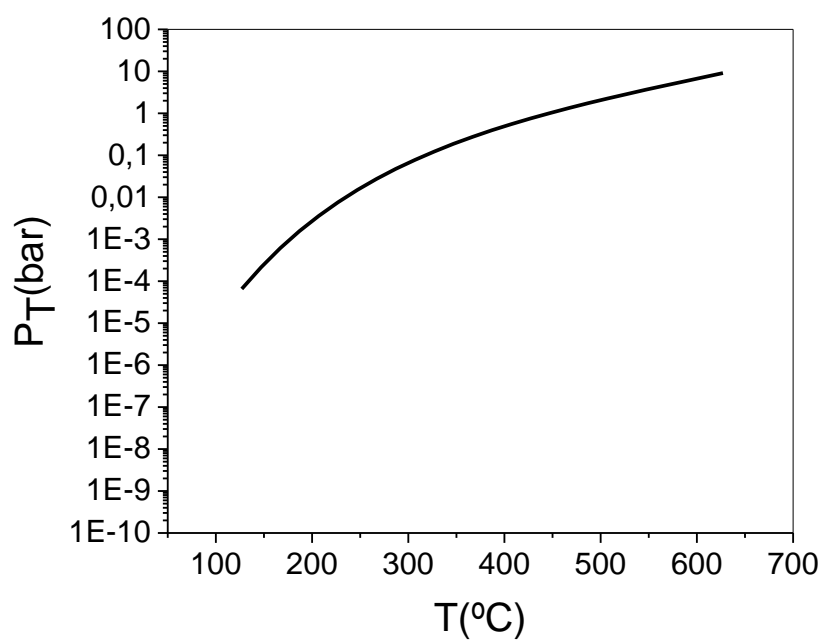


Fig. I-2. Presión total de azufre saturado en función de la temperatura ⁷.

En cuanto a su composición molecular, es conocido que el vapor de azufre está compuesto mayoritariamente por especies de gran masa (S_8 , S_7 y S_6) a bajas temperaturas ($<600^{\circ}\text{C}$), el gas y solo, a partir de 700°C la especie mayoritaria es la S_2 ⁸. La Fig. I-3 muestra la influencia de la temperatura en la fracción molar de las diferentes especies que lo forman.

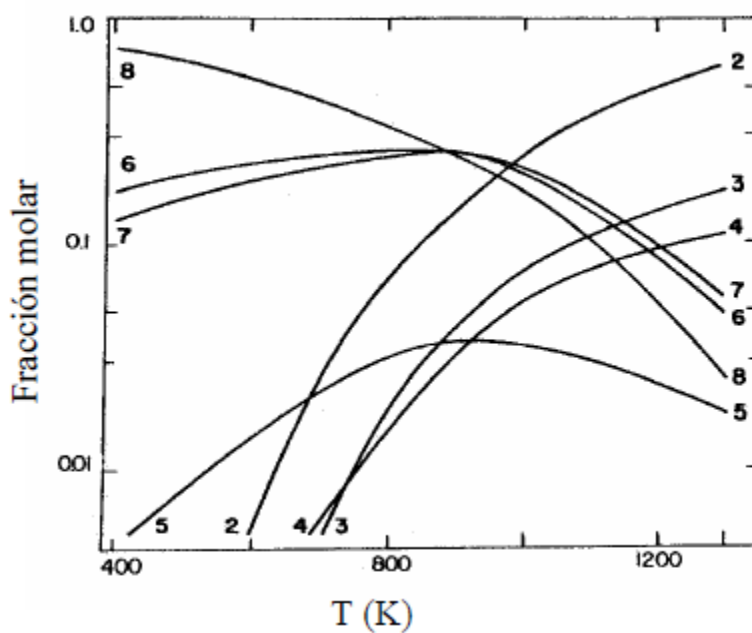


Fig. I-3. Fracción molar de las diferentes especies de azufre presente en el gas en función de la temperatura ⁸.

I.2 Influencia de la presión y temperatura en la presión parcial de S₂.

Esta mayormente admitido que la especie más reactiva en las reacciones de azufre gas con sólidos es S₂^{9, 10}, por lo tanto, se hace necesario conocer la influencia de la temperatura y la presión total en la presión parcial de S₂ que es la que determinará, principalmente, la cinética y la termodinámica de una reacción de sulfuración. La figura I-4, muestra la influencia de la temperatura en la presión parcial de S₂. Esta presión parcial es notablemente inferior a la presión total (ver Fig.I-2), principalmente a temperaturas menores de 500°C, lo que pone de manifiesto que el vapor está básicamente formando por especies pesadas a esas temperaturas.

Sin embargo hay casos en los que conviene expresar la presión de S₂, no solamente en función de la temperatura sino también de la presión total i.e $P_{(S_2)} = P_{(S_2)}(T, P_T)$ del sistema. Esto ocurre por ejemplo en el sistema experimental descrito en el Capítulo 3. El sistema tiene la virtud de controlar independientemente estas dos variables. Así, mediante la temperatura de la fuente de azufre se regula la presión total del sistema y mediante la temperatura dónde se sitúa la muestra, la muestra la temperatura del gas. La Fig.I-5 muestra como depende la presión de S₂ en función de las dos variables citadas anteriormente acorde a datos provenientes de la literatura¹¹. Se observa, como es lógico, que la presión de S₂ aumenta con la temperatura pero solamente lo hace hasta un valor que depende de la presión total del sistema.

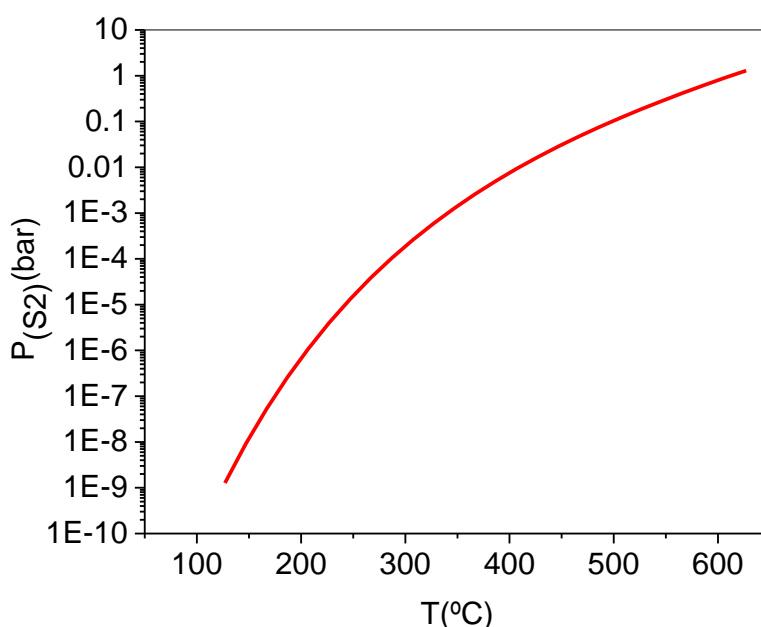


Fig. I-4. Influencia de la temperatura en la presión de vapor de la molécula de S₂.

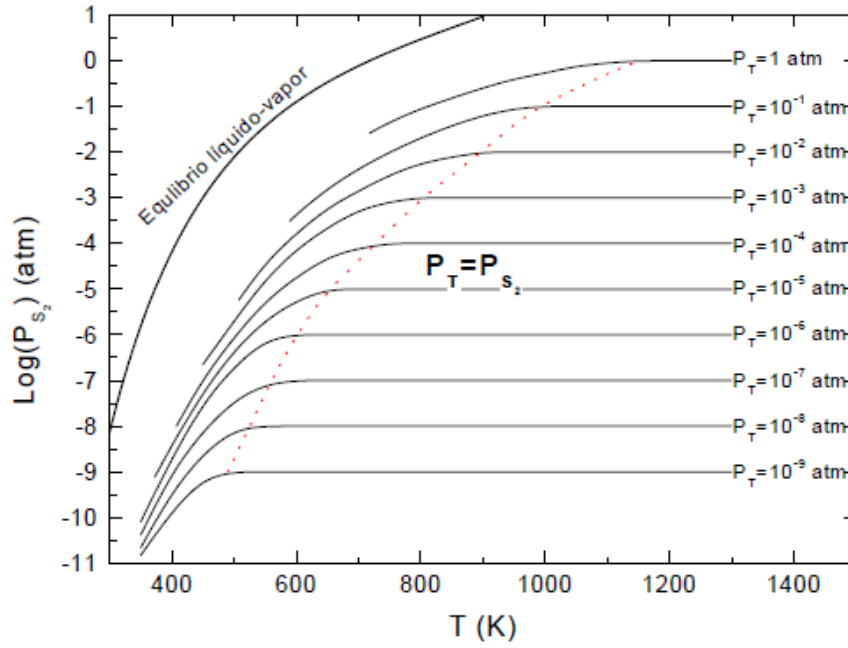


Fig. I-5. Presión parcial de la especie S_2 en función de la temperatura a varias presiones totales.

Por lo tanto, se hace necesario obtener una expresión analítica de la función $P_{(S_2)} = P_{(S_2)}(T, P_T)$ para conocer las presiones de S_2 durante determinados procesos de sulfuración que se muestran en esta Tesis (por ejemplo Capítulos 3 y 4). Para esto, las curvas $P_{(S_2)} = P_{(S_2)}(T)$ se aproximan (a una presión total constante) por medio de una curva sigmoideal ¹² teniendo la siguiente ecuación:

$$P_{(S_2)} = \frac{A_1 - P_T}{1 + e^{\frac{(T-x_0)}{c}}} + P_T \quad \text{I-1}$$

Siendo T la temperatura, P_T la presión total de azufre y x_0 , A_1 , c parámetros a ajustar con la presión total. Ese ajuste lleva a los siguiente valores de x_0 , A_1 y c .

$$x_0 = 976.421 + 102.523 \cdot \log(P_T) + 4.840 \cdot (\log(P_T))^2 \quad \text{I-2}$$

$$c = 60.797 + 9.934 \cdot \log(P_T) + 0.581 \cdot (\log(P_T))^2 \quad \text{I-3}$$

$$\log(A_1) = -1.936 + 1.038 \cdot \log(P_T) \quad \text{I-4}$$

Así mediante la utilización de Matlab se puede representar las curvas de presión de S_2 a una determinada temperatura y presión total. Por ejemplo, en la Fig.I-6 se muestra la presión de S_2 en un rango de temperaturas desde 100°C-500°C y con una presión total a la que tiene el azufre en equilibrio líquido-gas a 150°C (0.00024 bar) y 300°C (0.065 bar).

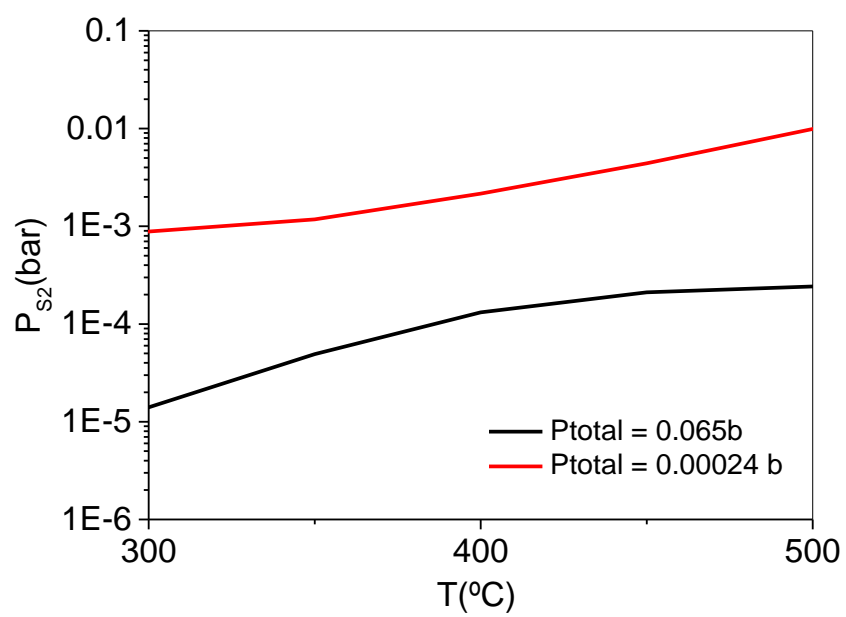


Fig. I-6. Presión parcial de la especie S_2 en función de la temperatura a diferentes presiones totales.

II. APÉNDICE II: ESTABILIDAD TÉRMICA DEL SULFURO DE PALADIO.

II.1 Estabilidad del sulfuro de paladio investigado por medio de termogravimetría acoplada a espectrometría de masas.

Se ha investigado la estabilidad térmica del PdS mediante medidas de TGA-MS. En las medidas se ha usado una masa de 129.382 mg de PdS en polvo (Aldrich < 75 micras, 99,9% de pureza) que se calentó a un ritmo de 10^o/min hasta 650 °C con un flujo de Argón de 10 ml.min⁻¹. Las medidas se han realizado en el Servicio Interdepartamental de investigación (SIdI)

La Fig. II-1 muestra que apenas pierde un 0.2% de la masa inicial en el tratamiento térmico lo que indica la estabilidad del compuesto. La principal variación de las señales observadas mediante espectrometría de masas corresponde a la m/q= 64 (Fig.II-2) que pueden ser atribuidas a la emisión de SO₂ (probablemente debido a la reacción del azufre con oxígeno residual en la línea tal como se ha visto en el TiS₃).

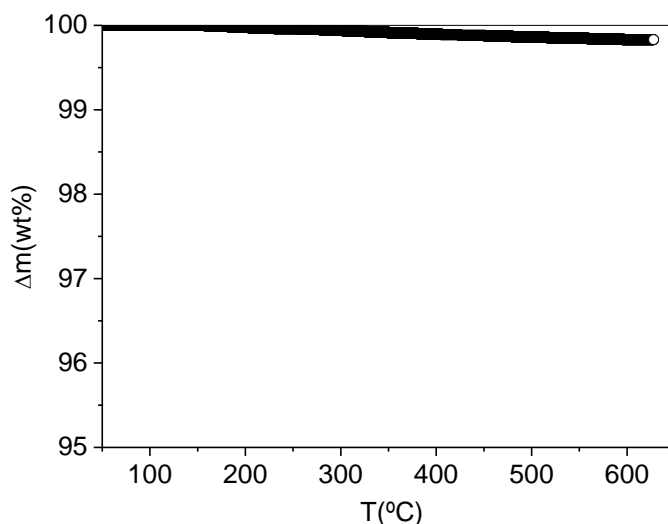


Fig. II-1. Curva de termogravimetría de PdS en polvo.

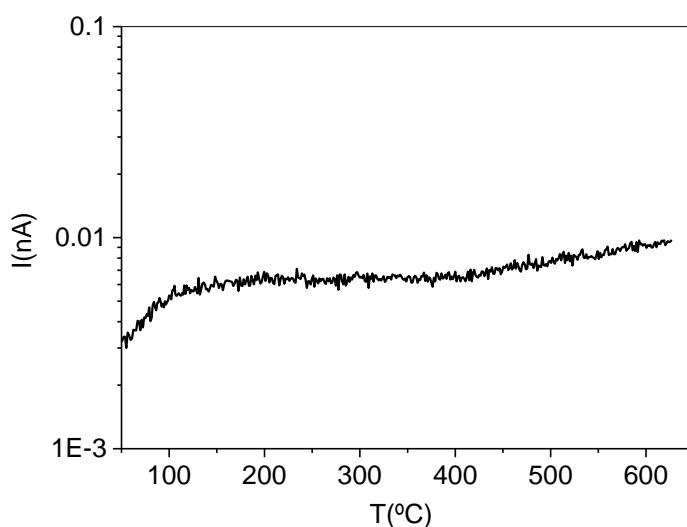


Fig. II-2. Curva de espectrometría de masas correspondiente a la m/q = 64.

Medidas de EDX confirman los resultados anteriores relacionados con la estabilidad del compuesto (PdS). Así, la muestra de PdS presenta una relación S/Pd inicial de 0.96 ± 0.04 y después del tratamiento térmico exhibe una relación de S/Pd 0.90 ± 0.05 .

III. APÉNDICE III: MÉTODO ISOCINÉTICO PARA OBTENCIÓN DE MECANISMO DE DESCOMPOSICIÓN DEL TRISULFURO DE TITANIO.

El método isocinético ¹³ puede utilizarse para obtener cuál es el mecanismo que controla la reacción así como un valor de la energía de activación. Para ello, se consideran reacciones en estado sólido ¹⁴ que relacionan la derivada de la fracción transformada (dFR/dt) durante la reacción y una función, g(FR) que depende del mecanismo de control (Tabla III-1). Así:

$$\frac{dFR}{dt} = k(T)f(FR) = Ae^{-\frac{Ea}{RT}}f(FR) \quad \text{III-1}$$

$$g(FR) = \int_0^{FR} \frac{dFR}{f(FR)} = A \int_0^t e^{-\frac{Ea}{RT}} dt = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-\frac{Ea}{RT}} dT \quad \text{III-2}$$

Dónde, g(FR) y f(FR) son funciones que dependen del mecanismo de control, A es un factor pre-exponencial, FR la fracción reaccionada, Ea es la energía aparente de activación y β es el ritmo de calentamiento. Resolviendo la ecuación III-2:

$$\ln \frac{g(FR)}{T^2} = C - \frac{Ea}{RT} \quad \text{III-3}$$

Donde C es una constante.

Así, la representación que mejor ajuste lineal tenga (Ecuación III-3) de entre todas las funciones g(FR) nos da el mecanismo que controla la reacción y su energía de activación.

Mecanismo	Dependencia funcional g(FR)
Controlado por superficie	FR
Controlado por nucleación y crecimiento	$-\ln(1-FR)^k$ (k=1/2,1/3,1/4,2/3,2/5)
Controlado por la reacción en la interfase	$1-(1-FR)^k$ (k=1/2,1/3)
Controlado por difusión	FR ²

Tabla III-1. Resumen de las funciones más comunes g(α) para describir la cinética sólido-gas¹⁴.

En el caso del evento 2 asociado a la descomposición del TiS₃, la representación de la ecuación III-3 muestra el mejor ajuste considerando funciones asociadas a un mecanismo de control por nucleación y crecimiento tal como se muestra en la Fig.III-1 y con una energía de activación de 180 kJ/mol, similar a la obtenida por el método usado en el texto principal.

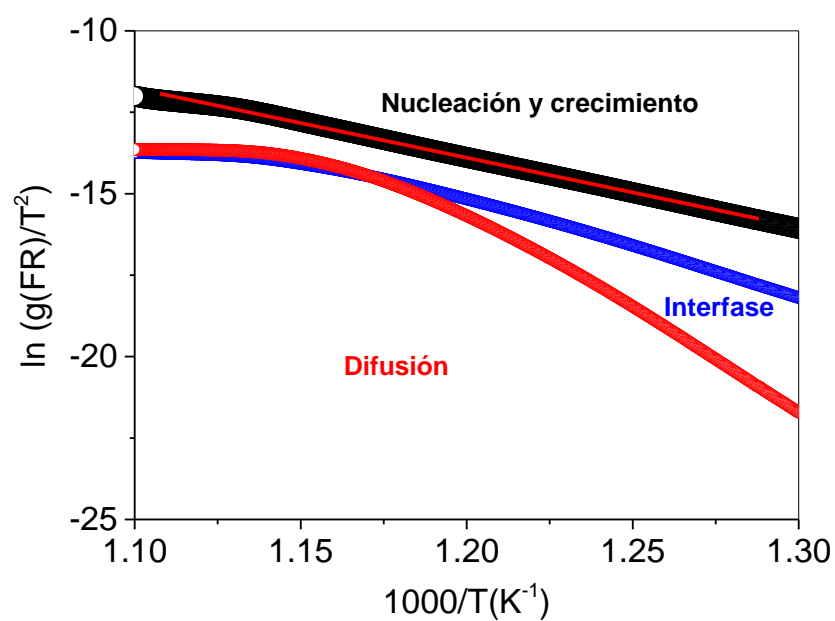


Fig. III-1. Representación de ecuación III-3 para diferentes dependencias funcionales. El ajuste mejor se consigue usando la función de nucleación y crecimiento.

IV. REFERENCIAS DE APÊNDICES.

1. Pimenta, G. Preparação e Caracterização de películas finas semiconductoras de Pirita. (Universidade Nova de Lisboa, 1995).
2. Moore, W. J. *Physical Chemistry (3th Edition)*. (Prentice-Hall Englewood Cliffs, 1962).
3. Rossini, F. D. Report on International Practical Temperature Scale of 1968. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2**, 447–459 (1970).
4. Rau, H., Kutty, T. R. N. & Guedes De Carvalho, J. R. F. Thermodynamics of sulphur vapour. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **5**, 833–844 (1973).
5. Currell, B. R. & Williams, A. J. Thermal analysis of elemental sulphur. *Thermochimica Acta* **9**, 255–259 (1974).
6. Thackray, M. Melting point intervals of sulfur allotropes. *J. Chem. Eng. Data* **15**, 495–497 (1970).
7. Kharasch, N. *Chemistry of Organic Sulfur Compounds*. (Pergamon Press, 1961).
8. Trillat, J. J. Study of the Structure of Plastic Sulfur. *C.R. Acad. Sci. Paris* **192**, 559 (1931).
9. Burwell, J. T. The unit cell and space group of monoclinic sulphur. *Z. Kristall.* **97**, 123–124 (1937).
10. Donohue, J. *The Structures of Elements*. (1974).
11. Meyer, B. Elemental sulfur. *Chem. Rev.* **76**, 367–388 (1976).
12. Pascual, A. La formación de películas delgadas de sulfuros metálicos investigada mediante medidas in situ de sus propiedades de transporte. (2005).
13. Matovic, L. *et al.* Assessment of changes in desorption mechanism of MgH_2 after ion bombardment induced destabilization. *Int. J. Hydrog. Energy* **37**, 6727–6732 (2012).
14. Hancock, J. & Sharp, J. Method of Comparing Solid-State Kinetic Data and Its Application to Decomposition of Kaolinite, Brucite, and BaCO_3 . *J. Am. Ceram. Soc.* **55**, 74 (1972).

Publicaciones derivadas de la Tesis

- C. Sánchez, E. Flores, M. Barawi, J.M. Clamagirand, J.R. Ares, I.J. Ferrer "*Marcasite revisited: Optical absorption gap at Room Temperatura*" Submitted to Materials Research Express.
- J.M. Clamagirand, J.R. Ares, E. Flores, P. Diaz-Chao, F. Leardini, I.J. Ferrer and C. Sánchez "*Influence of temperature on thermoelectric properties of $Fe_xCo_{1-x}S_2$ thin films: a semiconductor to semimetal conversion*" Submitted to Thin Solid Films.
- Joshua O. Island, Mariam Barawi, Robert Biele, Adrián Almazán, José M. Clamagirand, José R. Ares, Carlos Sánchez, Herre S.J. van der Zant, José V. Álvarez, Roberto D'Agosta, Isabel J. Ferrer, and Andres Castellanos-Gomez "*TiS₃ transistors with tailored morphology and electrical properties*", Advanced Materials 27, 16 (2015) pp.2595-2601.
- J.M. Clamagirand, J.R. Ares, P.Diaz-Chao, A. Pascual, I.J. Ferrer and C. Sánchez "*Apparatus for transport properties measurements of thin films under sulfur atmosphere at moderate temperatures*", Measurement Science and Technology 26 (2015) pp.045902-045912.
- A. Pascual, S. Yoda, M. Barawi, J.M. Clamagirand, J.R. Ares, I.J. Ferrer, C. Sánchez "*Iron pyrite for iron thin film: Identification of intermediate phases and associate conductivity type transition*". Journal Physical Chemistry C 118, (2014) pp.26440-26446
- Joshua O. Island, Michele Buscema, Mariam Barawi, José M. Clamagirand, José R. Ares, Carlos Sánchez, Isabel J. Ferrer, Gary A. Steele, Herre S.J. van der Zant, and Andres Castellanos-Gomez "*Ultrahigh photoresponse of few-layer TiS₃ nanoribbon transistors*", Advanced Optical Materials (2014) 1-5.
- M. Barawi, J.M. Clamagirand, M. Ponthieu, S. Ioda, J.R. Ares, J. Bodega, J.F. Fernández, I.J. Ferrer, F. Leardini, C. Sánchez "*El sistema energético solar-hidrógeno: Semiconductores para fotogeneración de hidrógeno*" (Review article) Revista Española de Física, 27, 2 (2013) pp.47-54.
- I.J. Ferrer, J. R. Ares, J.M. Clamagirand, M. Barawi, C. Sánchez "*Optical properties of Titanium trisulfide (TiS₃) thin films*", Thin Solid Films 535, (2013) pp.398-401.
- J.R. Ares, I.J. Ferrer, P. Díaz-Chao, J.M. Clamagirand, S. Yoda, D. Méndez, J.F. Fernández y C. Sánchez "*Termoelectricidad: Orígenes, Fenomenología y Materiales Alternativos*", (Review article) Revista Española de Física, 26, 4 (2012) pp.36-43.
- J. M. Clamagirand, J. R. Ares, I. J. Ferrer and C. Sánchez "*Design and construction of a thermoelectric module based on natural pyrite*", AIP Conf. Proc. 1449, (2012) p.450-453
- J. M. Clamagirand, J. R. Ares, I. J. Ferrer and C. Sánchez, "*Near room temperature power factor of metal sulfides films*" AIP Conf. Proc. 1449, (2012), p.183-186.

Comunicaciones a Congresos

- J.R. Ares, **J.M. Clamagirand**, P. Diaz-Chao, I.J. Ferrer, C. Sánchez *"Enhancement of thermoelectric properties of pyrite thin films by an isomorphic transformation"* 12TH European Conference of Thermoelectricity ECT 2014, September 2014, Madrid, Spain **(ORAL)**.
- C. Morales, E. Flores, **J.M. Clamagirand**, S. Yoda, M. Barawi, F. Leardini, J.R. Ares, I.J. Ferrer, C. Sánchez, *"Transport properties of sulphurated Pd/Ti bilayers"*, 12TH European Conference of Thermoelectricity ECT 2014, September 2014, Madrid, Spain (POSTER)
- **J.M. Clamagirand**, M. Barawi, J.R. Ares, I.J. Ferrer and C. Sánchez *"Accurate control of sulphuration process by insitu measurements of thermoelectric properties"*, 12TH European Conference of Thermoelectricity ECT 2014, September 2014, Madrid, Spain (POSTER).
- E. Flores, M. Barawi, **J.M. Clamagirand**, S. Yoda, J.R. Ares, I.J. Ferrer, C. Sánchez. *"Influence of Nanomorphology of Titanium Trisulphide (TiS₃) on Hydrogen Photoelectrochemical Generation"* Congreso Nacional de Materiales, July 2014, Barcelona (POSTER).
- S. Yoda, E. Flores, M. Barawi, **J. M. Clamagirand**, J. R. Ares, I.J. Ferrer, C. Sánchez *"Substrate influence on some morphological and transport properties of pyrite thin films"*, Congreso Nacional de Materiales, July 2014, Barcelona (POSTER).
- E. Flores, M. Barawi, **J.M. Clamagirand**, S. Yoda, J.R. Ares, I.J. Ferrer, C. Sánchez *"Sulfuros metálicos como materiales termoeléctricos: Trisulfuro de Titanio (TiS₃)"*. GEFES, Jan-2014, Ciudad Real, Spain. (POSTER).
- **J.M. Clamagirand**, S. Yoda, M. Barawi, E. Flores, J.F. Fernandez, J.R. Ares, I.J. Ferrer and C. Sánchez *"New experimental set-up to measure thermoelectric properties of films under sulphur atmosphere at moderate temperatures"* GEFES, Jan-2014, Ciudad Real, Spain. (POSTER).
- **J.M. Clamagirand**, J.R. Ares, I.J. Ferrer and C. Sánchez, *"Novel apparatus for transport properties measurements of thin films under sulphur atmosphere at moderate temperatures (RT-400 °C)"* ECT- 2013, Symposium C, ESA, Holland **(ORAL)**.
- M.Barawi, **J.M. Clamagirand**, J.R. Ares, I.J. Ferrer, C. Sánchez, *"PdS como fotoánodo para la generación de hidrogeno por vía fotoelectroquímica"*, Bienal RSEF 2013, Valencia (ORAL).
- **J.M. Clamagirand**, J.R. Ares, M. Barawi, I.J. Ferrer and C. Sánchez, *"Formation, morphology and thermoelectric properties of titanium trisulfide (TiS₃) films"*. ECT-2012, 10TH Conference International on Thermoelectrics, Aalborg, Denmark, July 2012, (POSTER).
- I. J. Ferrer, J. R. Ares, V. Carcelén, **J.M. Clamagirand**, C. Sánchez *"Optical properties of Titanium trisulfide (TiS₃) thin films"* e-mrs 2012: Materials for Energy. Symp B, Strasbourg, May 2012 (POSTER).

- I. J. Ferrer, J. R. Ares, V. Carcelén, **J.M. Clamagirand**, C. Sánchez, "*Thermoelectric properties of Titanium trisulfide (TiS₃)*" e-mrs 2012: Materials for Energy. Symp D, Strasbourg, May 2012 (POSTER).
- I.J. Ferrer, S. Yoda, **J.M. Clamagirand**, P. Díaz-Chao, J.R. Ares and C. Sánchez "*Películas de pirita (FeS₂) dopadas tipo-n- para dispositivos fotovoltaicos*", XII Congreso Nacional de Materiales, Alicante, June 2012 (POSTER).
- **J.M. Clamagirand**, J.R. Ares, I.J. Ferrer, C. Sánchez "*Near-room temperature power factor of metal sulfides film*" 9th European Conference of Thermoelectrics, Thessaloniki, September 2011, (ORAL).
- **J.M. Clamagirand**, J.R. Ares, I.J. Ferrer, C. Sánchez "*Design and construction of a thermoelectric module based on natural pyrite*" 9th European Conference of Thermoelectrics, Thessaloniki, September 2011, (POSTER).
- J.R. Ares, **J.M. Clamagirand**, I.J. Ferrer, C. Sánchez "*Evolución con la temperatura del factor de potencia termoeléctrico en películas delgadas de sulfuros metálicos*" XXXIII Reunión Bienal de la RSEF, Santander, September 2011, (ORAL).
- D. Maciá, I.J. Ferrer, J.R. Ares, P. Díaz-Chao, **J.M. Clamagirand** and C. Sánchez, "*A new material for photoelectrochemical splitting of water: PdS films*" E-MRS Congress, Nice May 2011 (POSTER).
- J.R. Ares, P.Díaz-Chao, F. Leardini, I. Guerrero, **J. Clamagirand**, J. Bodega, M.D. Maciá, I.J. Ferrer, J.F. Fernández and C. Sánchez "*MgH₂-decomposition at room temperature investigated by transport measurements*" GEFES 2010, Zaragoza, (POSTER).
- J.R. Ares, P.Díaz-Chao, J. Clamagirand, **M.D. Maciá**, I.J. Ferrer and C. Sánchez, "*Palladium sulfide (PdS) films as a new thermoelectric sulfide compound*", DEHEMA, Julio 2010, Karlsruhe (ORAL).
- I.J. Ferrer, D. Macia, **J.M. Clamagirand**, J.R. Ares and C. Sánchez, "*Photoelectrochemistry of PdS thin films in aqueous media*" Electrochemistry Society Congress, Boston November 2011 (POSTER).
- P. Díaz-Chao, J.R. Ares, F. Leardini, J. Bodega, **J.M. Clamagirand**, M.D. Maciá, J.F. Fernández, I.J. Ferrer, C. Sánchez "*On the formation mechanism of Co-doped pyrite thin films*" VI encuentro franco-español 2010, Tarragona (POSTER).
- J.R. Ares, I. Guerrero, **J. Clamagirand**, P. Díaz-Chao, F. Leardini, D. Koon, J. Bodega, I.J. Ferrer, J. F Fernández and C. Sanchez "Thermoelectric power as a tool to investigate the H-desorption process of metal hydride films" ICT-ECT Conference (2009) (POSTER).